UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

ELTON TADEU MONTRAZI

**Estudo de cerâmicas porosas de alumina através da medida de
tempos de relaxação via ressonância magnética nuclear**

SÃO CARLOS

2012

ELTON TADEU MONTRAZI

**Estudo de cerâmicas porosas de alumina através da medida de
tempos de relaxação via ressonância magnética nuclear**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física do Instituto de
Física de São Carlos da Universidade de São
Paulo, para obtenção do título de Mestre
em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

Versão Original

São Carlos

2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Montrazi, Elton Tadeu

Estudo de cerâmicas porosas de alumina através da
medida de tempos de relaxação via ressonância
magnética nuclear / Elton Tadeu Montrazi; orientador
Tito José Bonagamba -- São Carlos, 2012.

164 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2012.

1. RMN. 2. Meios porosos. 3. Cerâmica. I.
Bonagamba, Tito José, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Elton Tadeu Montrazi

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.
Área de Concentração: Física Aplicada.

Aprovado(a) em: 29.03.2012

Comissão Julgadora

Prof(a). Dr(a). Tito José Bonagamba

Instituição: IFSC/USP

Prof(a). Dr(a). Carlos Alberto Fortulan

Instituição: EESC/USP

Prof(a). Dr(a). Leonardo Paulo Maia

Instituição: IFSC/USP

*Dedico este trabalho aos meus pais
Antonio e Marlene que me permitiram
estar aqui e me guiam pelos caminhos
do conhecimento e da sabedoria.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador, Prof. Dr. Tito José Bonagamba, pela paciência, dedicação e sabedoria que foram essenciais para conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes, Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan e ao companheiro de grupo André Alves de Souza que juntos iniciaram a colaboração deste projeto.

Ao Dr. Edson Luiz Géa Vidoto e aos técnicos Aparecido Donizete Fernandes de Amorim e João Gomes da Silva Filho pelo desenvolvimento, montagem e manutenção dos equipamentos de instrumentação utilizados.

Aos amigos de grupo Marcel Nogueira D'Euridyce, Rodrigo de Oliveira Silva e Jefferson Esquina Tsuchida que contribuíram na estratégia para o estudo das cerâmicas. Também agradeço ao Marcel pelo desenvolvimento do programa invLaplace muito utilizado no trabalho, além da paciência e atenção nas dúvidas teóricas.

À minha família, meu pai Antonio Donizete Montrazi, minha mãe Marlene Aparecida Dechen Montrazi, minha irmã Priscila Aparecida Montrazi Falanghe e ao meu cunhado Bruno Jordão Falanghe que desde sempre me financiaram com amor e carinho as minhas conquistas.

Aos meus amigos de República, Bozons de Higgs, que se tornaram minha segunda família e aos meus amigos da minha cidade natal, Piracicaba, pelas festas e bares.

Aos amigos de grupo de RMN, pelos conselhos e amizade: Diogo de Oliveira Soares Pinto, Christian Rivera Ascona, Mariane Barsi Andreeta, Everton Lucas de Oliveira, Roberson Saraiva Polli, Artur Gustavo de Araújo Ferreira, Daniel César Braz e Celso Souza.

Às agências financiadoras deste projeto: CAPES, CNPq e FAPESP.

“O importante é saber acelerar
para não perder energia
no momento em que se necessita frear.”

Antônio Donizete Montrazi – Meu Pai.

“Eu posso alcançar a imortalidade,
basta não me desgastar.
Você também pode alcançar a imortalidade,
basta fazer apenas uma coisa notável.”

Robô - comercial Keep Walkng/Johnnie Walker.

RESUMO

MONTRAZI, E. T. **Estudo de cerâmicas porosas de alumina através da medida de tempos de relaxação via ressonância magnética nuclear**. 2012. 164f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

A medida de tempo de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2) de ressonância magnética nuclear (RMN) é muito utilizada para análise de meios porosos na área do petróleo. Esses tempos de relaxação estão relacionados com tamanho dos poros. As cerâmicas, dependendo da sua temperatura de sinterização, apresentam uma porosidade intrínseca, mas cerâmicas especiais para processo de filtragem e escafolds de implantes ósseos necessitam de poros maiores e de permeabilidade para suas aplicações. Esse objetivo é alcançado introduzindo um agente porogênico, um material degradável com a temperatura, obtendo assim poros induzidos além dos intrínsecos. O agente porogênico escolhido para este trabalho foi cristais de sacarose, os tamanhos dos poros são controláveis pelo tamanho dos cristais e pela quantidade, tornando esse um meio factível nos estudos de RMN através dos tempos de relaxação. Foram selecionadas, através de peneiras, duas faixas de tamanhos de cristais de sacarose: G (grande) com limite superior de 600 μm e inferior de 300 μm e P (pequeno) com tamanhos na faixa de 38 μm a 150 μm . A cerâmica preparada com P apresentou distribuição de tamanho de poros (de 15 à 105 μm) com mediana em 40 μm , menor que a fabricada com G (de 20 à 125 μm), media em 100 μm . Distribuições de tamanho de poros com mediana intermediária foram obtidas pelas misturas de P e G na fabricação. Foram preparadas seis cerâmicas para os estudos: pura (sem adição de agente porogênico), 100% com G, 100% com P, mistura de 50% P e 50% G, mistura de 75% P e 25% G e mistura de 25% P e 75% G. As cerâmicas foram saturadas com água por um sistema de vácuo e através da sequência CPMG obtiveram-se os decaimentos multiexponenciais da relaxação transversal para os núcleos de ^1H de moléculas de água confinadas nos poros das cerâmicas. E assim, determinaram-se as distribuições de tempo de relaxação T_2 . A cerâmica pura apresentou apenas um pico para T_2 em 0,053s, assim como obtido por Borgia e colaboradores em outros estudos, e comparando com resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM), determinou-se o coeficiente de relaxatividade superficial de

$3,7\mu\text{m.s}^{-1}$, valor próximo ao tabelado para a alumina ($3\mu\text{m.s}^{-1}$) dando confiabilidade aos equipamentos utilizados. As cerâmicas preparadas com agente porogênico apresentaram dois picos na distribuição de T_2 com o primeiro localizado na mesma região de tempo que corresponde à porosidade intrínseca (0,053s) e o segundo pico, referente à porosidade induzida, deslocando-se começando com a 100P com o menor tempo T_2 (0,38s) e aumentando conforme o aumento da porcentagem de grânulo G (1,02s para 100G) de acordo com era esperado. A partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), obteve-se as distribuições de tamanho de poros induzidos e, novamente, determinou-se o coeficiente de relaxatividade, $12\mu\text{m.s}^{-1}$, valor maior comparado com o anterior devida as impurezas e resíduos da queima dos cristais de sacarose deixado na superfície do poro. Por fim, concluiu-se então que a RMN foi capaz de fazer a análise das cerâmicas de alumina observando poros intrínsecos da ordem de $0,1\mu\text{m}$ e poros induzidos com tamanho de dezenas a centenas de micrometros. Foram reunidos os resultados necessários para compreender como são formados os poros a partir do agente porogênico podendo fabricar cerâmicas com distribuições de tamanhos de poros conforme desejado.

Palavras-chave: RMN. Meios Porosos. Cerâmica

ABSTRACT

MONTRAZI, E. T. **Characterization of porous alumina ceramics through measurement of nuclear magnetic resonance relaxation times**, 2012. 164f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

The measurement of longitudinal (T_1) and transversal (T_2) nuclear relaxation times is an important method for the analysis of porous media, much used in the petroleum industry. It is possible through this technique the determination of the porosity and pore size distribution of the media. Ceramic materials already have an intrinsic porosity dependent on its sinterization temperature, but some applications such as filtering or scaffolding in bone regeneration demand for a larger porosity and permeability. To achieve this goal, a porogenic agent is introduced in the ceramic's production process which is degradable in high temperatures, producing a ceramic with both induced and intrinsic porosity. The porogenic agent chosen for this project were saccharose crystals and the pores' size is controlled by the crystal's size and by the quantity added in the production process. Two ranges of the saccharose crystal's diameters were selected using different sieves: G size, ranging from 300 μm to 600 μm and P size ranging from 38 μm to 150 μm . The P size ceramic presented pore size distribution ranging from 15 to 105 μm , with median in 40 μm , smaller than the median found for the ceramic produced with G size saccharose crystals (100 μm), for which the porosity ranged from 20 to 125 μm . Pore size distribution with median between the results found in P and G ceramics were acquired by using a mixture of P and G saccharose crystal's sizes in the ceramic fabrication. Six samples were prepared for this study: pure (with no addition of porogenic agent), 100% G size, 100% P size; mixtures of 50% P and 50% G sizes, 75% P and 25% G sizes, and finally 25% P and 75% G sizes. All samples were saturated with water in a vacuum bomb, and, using the CPMG pulse sequence, the multiexponential decay of the transverse relaxation time was obtained for the ^1H nuclei of the water molecules confined in the ceramic pores. Through this measurement, the distribution of T_2 of the sample was determined. The curve for the pure ceramic presented only one peak at 0,053s, the same result obtained by Borgia et al. in other studies. Comparing this result with the porosity determined by mercury intrusion porosimetry, it was possible to determine the surface relaxation coefficient (3,7 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), with a good proximity to

the value found in literature for alumina ($3\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), showing that the equipment used for the measurements is reliable. The ceramic fabricated with the porogenic agent presented two peaks in the T_2 time distribution, with the first peak coincident with the T_2 value found for the intrinsic porosity (0,053s) and the second peak, which represents the induced porosity, varying to each ceramic sample, with the 100 % P ceramic presenting the peak with the smallest T_2 (0,38s) and moving to higher T_2 values as the percentage of G size saccharose crystals in the ceramic increases, (1,02s for the sample with 100% G), as it was expected. Through images from scanning electron microscopy, an assessment of the pore size distribution was made and the surface relaxation coefficient recalculated, arriving at a higher value than the one found for the pure ceramic ($12\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), which shows that residues of the saccharose crystal's are left in the pore's surface in the burning process. In conclusion, the NMR technique proved capable to characterize the ceramic materials, allowing the observation of both the intrinsic (of magnetude 0,1 μm) and the artificial induced porosity (varying from tens to hundreds of micrometers) of the alumina ceramics. The union of all the results of this project encloses the knowledge necessary to comprehend how the pores are formed by the action of the porogenic agent, making it possible to develop a manufacture process of ceramics with controlled pores sizes.

Keywords: NMR. Porous media. Ceramic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Visão clássica para o surgimento do momento angular e momento magnético do núcleo. (a) O núcleo em movimento de rotação da origem ao momento angular $\vec{J}$ e (b) As cargas presentes no núcleo em movimento de rotação da origem ao momento magnético, $\vec{\mu}$, o qual pode ser comparado como um pequeno ímã.....	32
Figura 2.2 -	Quantização da componente $\hat{z}$ do momento angular de spin nuclear para $I = \frac{1}{2}$ e $I = 1$	34
Figura 2.3 -	Desdobramento nos níveis de energia do núcleo com momento angular de spin 2 e $\frac{1}{2}$ em um campo magnético $\vec{B}_0$. A energia de separação entre níveis consecutivos é $\Delta E = \gamma \hbar B_0$	38
Figura 2.4 -	Precessão do spin ($\vec{I}$) e do momento magnético nuclear ($\vec{\mu}$) em torno do campo magnético $\vec{B}_0$	40
Figura 2.5 -	(a) Na prática um solenóide produz o campo $\vec{B}_1$ que perturba o sistema de spins. (b) Decomposição do vetor campo magnético oscilatório na direção $\hat{x}$ em dois vetores rotativos.....	43
Figura 2.6 -	Transformada de coordenadas do referencial do laboratório para o referencial de rotação dos spins.....	44
Figura 2.7 -	Evolução no tempo da magnetização total sob a ação de um campo de rf no referencial do laboratório e no referencial de coordenadas girante, onde são exemplificados o pulso de um ângulo qualquer β e os pulsos de $\frac{\pi}{2}$ e π .	47
Figura 2.8 -	(a) Movimento da magnetização resultante após o pulso de $\frac{\pi}{2}$ induz uma força eletromotriz na bobina devido à variação de fluxo magnético. (b) Tensão induzida na bobina e sua respectiva transformada de Fourier. (c) Tensão induzida na bobina caracterizada pelo FID de $\vec{M}_0$	48
Figura 3.1 -	Diagrama de blocos do equipamento utilizado em experiências de RMN.....	49
Figura 3.2 -	Fotografia do (a) Magneto e da (b) Fonte de Alimentação desenvolvidos no grupo.....	51
Figura 3.3 -	Esquema eletrônico da sonda de RF.....	52
Figura 3.4 -	Sonda desenvolvida pelo grupo programa para operar em 2MHz.....	53
Figura 3.5 -	Resistência equivalente do circuito da sonda é calculada para ser igual a 50 ohms para casar com impedância do espectrômetro, situação a qual possui maior transferência de potência.....	53
Figura 3.6 -	Primeira transformação de equivalência série-paralela para determinar o comportamento do circuito da sonda.....	54

Figura 3.7 -	Indutância equivalente da associação paralela entre o indutor L_1 e o capacitor C_p	54
Figura 3.8 -	Segunda transformação de equivalência série-paralela transformando o circuito da sonda equivalente a um circuito RLC.....	54
Figura 3.9 -	Esquema eletrônico final da sonda com os valores dos componentes a serem utilizados.....	56
Figura 3.10 -	(a) e (c) ilustram o campo $\vec{B}_1$ gerado pela sonda de rf no referencial do laboratório. E em (b) é ilustrado o campo $\vec{B}_1$ para o referencial girante, o qual tem o perfil de um pulso quadrado.....	57
Figura 3.11 -	Distribuição de frequências correspondentes a um pulso de frequência ν_0 e duração t_p	58
Figura 3.12 -	(a) Definições das variáveis utilizadas na expressão do fluxo magnético. (b) Princípio de detecção do sinal de RMN.....	59
Figura 3.13 -	Circuito da sonda de rf mais o espectrômetro.....	60
Figura 3.14 -	Transformação do circuito sonda e espectrômetro para um circuito RLC série.....	61
Figura 3.15 -	Corrente elétrica no circuito RLC em função da frequência do gerador.....	62
Figura 3.16 -	Largura de banda $\Delta\omega$ do circuito RLC, que é definida pela faixa de frequências cuja potência é maior ou igual à metade da potência máxima.....	62
Figura 3.17 -	Diagrama de blocos do espectrômetro de onda pulsada.....	64
Figura 3.18 -	Diagrama do circuito chaveador e receptor.....	64
Figura 3.19 -	Comportamento do FID nos planos.....	66
Figura 3.20 -	Representação do FID obtido e sua TF para (a) frequência zero, (b) fora da frequência de ressonância e (c) na detecção em fase e quadratura.....	67
Figura 3.21 -	Interface gráfica do software NTNMR (tecmag) com a janela de programação de pulsos em destaque.....	68
Figura 3.22 -	Interface gráfica do software NTNMR (tecmag) com a janela do sinal de RMN digitalizado em destaque.....	69
Figura 3.23 -	Arquivo txt exportado pelo NTNMR para o sinal de RMN digitalizado.....	70
Figura 4.1 -	Relaxação exponencial da magnetização após um pulso de $\pi/2$	71
Figura 4.2 -	(a) Linhas de campo magnético produzido por um dipolo magnético. (b) Definições geométricas do campo magnético de dipolo do spin k no spin j	73

Figura 4.3 -	(a) Flutuação de uma componente do campo $\vec{B}_d$ no spin j_1 e no spin j_2 as quais possuem média nula. (b) Flutuação do quadrado de $\vec{B}_d$ a qual possui média diferente de zero.....	76
Figura 4.4 -	Densidade espectral para: (a) Flutuações com frequência próxima a ω_0 e (b) Flutuação com frequência muito maior que ω_0	79
Figura 4.5 -	Equivalências no tratamento do movimento de rotações das moléculas para um movimento de translação rotacional. (a) Movimentos rotacionais das moléculas. (b) Movimento browniano rotacional de um spin em relação a outro.....	80
Figura 4.6 -	Variação de T_1 com τ_c	84
Figura 4.7 -	Com uma distribuição de campo $\vec{B}_0$ gaussiana o FID decai com e^{-t^2} , mais rápido que e^{-t/T_2} . O decaimento do FID está relacionado com a inhomogêneo do campo...	89
Figura 4.8 -	Eco de spin.....	90
Figura 4.9 -	Sequência de pulsos CP.....	92
Figura 4.10 -	Efeito compensatório do método CPMG. A frequência no referencial rotativo do pulso é um pouco inferior à frequência de Larmor. (a) Mostra o acúmulo de erros na sequência CP. (b) Mostra que na técnica CPMG para ecos pares desaparecem com erros devido a má calibração do pulso π	93
Figura 4.11 -	Devido ao movimento browniano das moléculas de água dentro do poro, há o contato entre os núcleos e a parede do poro. Assim, surge um acréscimo na taxa de relaxação total devido à interação dos spins com os mecanismos de relaxação da superfície do poro.....	96
Figura 4.12 -	(a) e (b) Para um único poro isolado o decaimento da magnetização é monoexponencial e a intensidade do decaimento é proporcional ao tamanho do poro. (c) e (d) Quando há uma distribuição de poro se observa uma distribuição de T_2 e o decaimento da magnetização resultante é multiexponencial.....	99
Figura 5.1 -	(a) A melhor curva $F(t)$ é determinada pelo método dos mínimos quadrados minimizando o erro para o ruído da curva experimental $M(t)$. (b) Pontos experimentais digitalizado para o máximo de cada eco da sequência CPMG representando o decaimento da magnetização resultante.....	102
Figura 5.2 -	Interfase gráfica do programa invLaplace, o qual realiza a inversão matemática dos decaimentos multiexponenciais para obter a distribuição de tempos de relaxação..	107
Figura 5.3 -	Através do arquivo exportado pelo NTNMR para um experimento de CPMG é construído o vetor magnetização $\vec{m}$ e a partir da escolha do <i>Echo Time</i> , que corresponde ao tempo entre os máximos dos ecos da CPMG, é formado o vetor tempo $\vec{t}$	107

Figura 5.4 -	Escolhendo os valores de T_{ini} e T_{end} , valor inicial e final para o gráfico da distribuição de tempo de relaxação, respectivamente, e o número de pontos no gráfico (N_{Points}) é construída a matriz $\tilde{\kappa}$. A tabela de α é feita a partir de $Alpha_{ini}$, $Alpha_{end}$ e N_{points} que definem começo, fim e o número valores α , respectivamente	108
Figura 5.5 -	A execução do programa é realizada pelo botão <i>Run</i> . Tomando o erro quadrático médio para cada curva de ajuste é construído um gráfico de erro gerado a partir do botão <i>Plot Mean Error</i> . Através deste gráfico é escolhido o melhor α pelo princípio da parcimônia.....	109
Figura 5.6 -	Clicando no botão <i>Plot Selected</i> , após selecionado todos parâmetros, é obtida a curva de ajuste para o decaimento multiexponencial e o gráfico de inversão, a distribuição de tempo de relaxação T_2	110
Figura 5.7 -	Forma de equilíbrio de uma gota de água e de uma gota de mercúrio sobre uma superfície sólida. Quando o ângulo de contato θ é menor que 90° o líquido molha o material, penetrar os poros.....	111
Figura 5.8 -	O mercúrio não penetra o poro sem a aplicação de uma pressão externa.....	111
Figura 5.9 -	À esquerda representação típica de uma análise de intrusão de mercúrio e à direita a curva de porosimetria em função da variação de volume para um incremento de pressão facilitando a visualização das distribuições de tamanho de poro	113
Figura 5.10 -	Para poros “isolados” a porosimetria traz mais informação sobre o tamanho das interconexões do que o tamanho dos poros.....	113
Figura 6.1 -	(a) Imagem ilustrativa dos grãos de alumina. (b) Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da alumina calcinada A 1000 SG da empresa ALMATIS, Inc.....	116
Figura 6.2 -	A foto mostra o conjunto pistilo/graal utilizados para quebrar os cristais de sacarose em tamanho menores e a seleção destes através de uma peneira superior e outra inferior definindo, os limites dos tamanhos.....	117
Figura 6.3 -	MEV dos cristais de sacarose peneirados através de peneiras de abertura $75\mu\text{m}$ para limite superior e $0,037\mu\text{m}$ para o limite inferior. Espera-se que as formas geométricas dos cristais darão a forma geométrica dos poros por eles gerados ⁸	118
Figura 6.4 -	À esquerda em destaque os cilindros de moagem dentro do jarro, e a direita o moinho com o jarro.....	119
Figura 6.5 -	Foto da esquerda mostra os cilindros de moagem e a barbotina na travessa (obervar que a barbotina é o líquido branco, onde é evaporado o solvente com o auxílio do soprador de ar quente. À direita estão apresentados os grânulos compostos de alumina, PVB e sacarose depois de evaporado o álcool.....	120
Figura 6.6 -	(a) PVB como um agente adesivo entre os grãos de alumina. (b) Imagem pictórica dos grânulos, sem adição de agente porogênico (cerâmica pura), onde são constituídos apenas de aglomerados de grãos de alumina e são predominantemente menor ($< 180\mu\text{m}$). (c) Grânulo G, predominantemente maior ($< 600\mu\text{m}$), constituído por grãos de alumina e cristais de sacarose tamanho G, os quais podem estar isolados ou aglomerados. (d) Grânulo P fabricados com cristais	

	de sacarose P. Possuem distribuição de tamanho intermediária aos grânulos Puro e G (< 300µm).....	121
Figura 6.7 -	Esquema do primeiro processo de conformação da cerâmica através da deposição de 40g de grânulo numa matriz cilíndrica seguida da prensagem uniaxial a 25MPa..	122
Figura 6.8 -	À esquerda a prensa isostática e à direita algumas cerâmicas conformadas.....	123
Figura 6.9 -	Os grânulos colocados na matriz de conformação possuem um empacotamento inicial. Neste empacotamento há os espaços denominados por intragranular, os espaços entre os grãos de alumina, e os intergranular, os vazios que surgem do próprio empacotamento dos grânulos. Também surgem novas aglomerações de cristais de sacarose de grânulos diferentes. Ao aplicar pressão há uma redução dos espaços intragranular e intergranular, devido ao escorregamento e rearranjo das partículas e, também, a contração dos cristais de sacarose pela pressão.....	124
Figura 6.10 -	Curva de aquecimento da estufa para secagem da cerâmica.....	125
Figura 6.11 -	Curva termogravimétrica da sacarose retiradas da dissertação de mestrado de Francisco Henrique Monaretti ⁵²	126
Figura 6.12 -	(a) A degradação térmica do PVB é dada principalmente pela decomposição em butanal, hidrocarbonetos, água e gás carbônico. (b) Curva termogravimétrica do PVB retiradas da dissertação de mestrado de Francisco Henrique Monaretti ⁵²	127
Figura 6.13 -	Curva de aquecimento para remoção do PVB e da sacarose através da degradação térmica e para sinterização da cerâmica a 1500°C durante 1 hora.....	128
Figura 6.14 -	Os espaços vazios intragranular e inter formaram, respectivamente, os poros de primeira geração (menores) e de segunda geração (maiores). Esses são os poros intrínsecos da preparação da cerâmica.....	129
Figura 6.15 -	MEV da cerâmica 100G onde se destacam os poros induzidos gerados pelos cristais de sacarose isolados, pelo aglomerado deles e por cristais quebrados.....	130
Figura 6.16 -	Distribuições de todos os poros esperados nas cerâmicas 100P e 100G.....	131
Figura 6.17 -	Para uma cerâmica preparada com 50% de grânulos P e 50% com G, devido a aglomerações P-G, haverá a formação de uma distribuição que engloba as distribuições de 100P e 100G, mas com moda intermediária a elas.....	132
Figura 6.18 -	Amostras preparadas com quantidades diferentes de P e G deslocam a moda da distribuição de tamanho de poro conforme a porcentagem.....	133
Figura 6.19 -	Distribuições de tamanho de poro esperadas para as amostras 100P, 75P25G, 50P50G, 25P75G e 100G.....	134
Figura 7.1 -	Distribuições de T ₂ para diferentes tempos entre ecos. Observa-se que a partir de 1500µs há uma desvalorização do primeiro porque o primeiro pico encontra-se com tempos de relaxação menor que o T _{2min} para esse tempo entre ecos, 0,015s....	136
Figura 7.2 -	Foi escolhido um tempo entre ecos de 800µs e um total de 16380 ecos para obter o decaimento total da magnetização transversal que ocorre em torno de 13s.....	137

Figura 7.3 -	A introdução de um grão de alumina na água gera um gradiente de campo magnético devido a diferença de susceptibilidade magnética entre os dois meios...	138
Figura 7.4 -	MEV da ruptura da cerâmica pura onde se observa os grãos de alumina que constituem a cerâmica.....	140
Figura 7.5 -	PIM da cerâmica pura onde se obteve porosidade de $(16\pm1)\%$ e tamanho dos poros intrínsecos da ordem de $0,1\mu\text{m}$ para PPG e $0,4\mu\text{m}$ para PSG.....	140
Figura 7.6 -	Distribuições de tempo de relaxação transversal T_2 para a cerâmica pura e para água mili-q.....	142
Figura 7.7 -	Distribuições de tempos de relaxação transversal T_2 para a cerâmica pura, 100G e 100P. Nota-se que os primeiros picos correspondem à porosidade intrínseca da cerâmica enquanto que o segundo pico corresponde aos poros induzidos gerados pela adição de agente porogênico.....	144
Figura 7.8 -	Distribuições de T_2 para amostras preparadas separadamente para verificar a reprodutibilidade da cerâmica. Notou-se que os poros induzidos correspondem satisfatoriamente enquanto que os poros intrínsecos não houve tanto controle.....	145
Figura 7.9 -	Distribuições de T_2 para as amostras preparadas onde se observa que o primeiro pico corresponde à porosidade intrínseca, estão todos dentro da distribuição de T_2 para a cerâmica pura e o segundo pico se deslocam conforme a porcentagem das misturas de grânulo P e G no processo de fabricação.....	146
Figura 7.10 -	Distribuições dos tamanhos de poros intrínsecos (formato de canículos) para as cerâmicas Pura, 100P, 50P50G e 100G. Observa-se que os PPG manteve-se praticamente constantes e que houve um deslocamento e alargamento para os PSG para 100P em relação a Pura e uma distribuição bimodal para 50P50G e 100G.	147
Figura 7.11 -	Imagens de MEV onde os poros foram selecionados e traçado seu eixo maior e menor	149
Figura 7.12 -	Distribuições de diâmetro médio dos poros classificados para as cerâmicas 100P, 50P50G e 100G.....	150
Figura 7.13 -	Distribuições de T_2 destacando o valor de tempo do pico dos poros induzidos para as cerâmicas 100P, 50P50G e 100G.....	151
Figura 7.14 -	Cerâmica híbrida feita com 50% de grânulo G e 50% de P sem que houvesse a mistura	152
Figura 7.15 -	Distribuição de tamanho de poro esperada para a cerâmica híbrida.....	152
Figura 7.16 -	Distribuição de T_2 para a cerâmica híbrida na qual se observa a presença dos dois picos correspondentes as cerâmicas P e G, enquanto que para a cerâmica 50P50G possui apenas um pico intermediário.....	153

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Relação entre o número quântico de spin, o número de massa e o número atômico	33
Tabela 4.1 -	Fase dos pulsos da sequência CPMG para as várias médias.....	93
Tabela 6.1 -	Porcentagem de impurezas na alumina calcinada e na sacarose.....	116
Tabela 6.2 -	Configurações das peneiras para seleção do tamanho dos cristais de sacarose.....	118
Tabela 6.3 -	Proporções de cada matéria-prima do volume útil.....	120
Tabela 6.4 -	Abertura das peneiras para seleção dos grânulos de acordo com o tamanho de agente porogênico utilizado.....	120
Tabela 7.1 -	Tabela da porosidade das cerâmicas 100P, 100G e 50P50G dadas pela intrusão de água e de mercúrio.....	147
Tabela 7.2 -	Tabela com a relação S/V , T_2 e ρ_2 calculado para os poros induzidos das cerâmicas 100P, 50P50G e 100G.....	151

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

USP – Universidade de São Paulo

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

IFSC – Instituto de Física de São Carlos

EESC – Escola de Engenharia de São Carlos

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

PIM – Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

CPMG – Carr-Purcell-Meiboom-Gill

rf – Radiofrequência

FID – Free Induction Decay

PPG – Poros de Primeira Geração

PSG – Poros de Segunda Geração

SUMÁRIO

1. Introdução.....	27
1.1 Motivação e Objetivo.....	28
1.2 Estrutura do Texto.....	29
2. Ressonância Magnética Nuclear.....	31
2.1 Aspectos Históricos.....	31
2.2 Bases Físicas.....	32
2.2.1 Momento Angular e Magnético do Núcleo.....	32
2.2.2 Efeito Zeeman, Níveis de Energia e Precessão Nuclear.....	37
2.3 Pulsos de rf.....	42
2.4 Natureza do Sinal de RMN.....	47
3. Instrumentação da RMN.....	49
3.1 O Magneto.....	50
3.1.1 Magneto para RMN de ^1H a 2 MHz.....	50
3.2 Sonda de rf.....	51
3.3 O Espectrômetro.....	62
3.3.1 Detecção em Fase e Quadratura.....	65
3.3.2 Software do Espectrômetro.....	68
4. Relaxação de Spins Nucleares.....	71
4.1 Relaxação em Amostras Líquidas - Modelo BPP.....	72
4.2 Relaxação Devido ao Campo Não Uniforme e Eco de Spin.....	88
4.3 Medida de Tempo de Relaxação T_2 - Sequência de Pulsos CPMG.....	91
4.4 Teoria de Relaxação de Líquidos Confinados.....	94
4.4.1 Taxa de Relaxação Devido à Superfície.....	95
4.4.2 Distribuição de Tamanho de Poros.....	98
5. Processo de Inversão para Decaimento Multiexponencial e PIM.....	101
5.1 Matemática do Processo de Inversão.....	101
5.2 O Programa invLaplace.....	106
5.3 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio.....	110

6. Materiais e Métodos.....	115
6.1 Materiais - Cerâmicas Porosas de Alumina.....	115
6.2 Metodologia.....	117
6.2.1 Seleção dos Cristais de Sacarose.....	117
6.2.2 Preparação da Barbotina e do Grânulo.....	119
6.2.3 Conformação da Cerâmica.....	122
6.2.4 Processo de Secagem e de Sinterização.....	124
6.2.5 Distribuições de Tamanhos de Poros e Cerâmicas Preparadas.....	129
7. Resultados e Discussões.....	135
7.1 Tempo entre Ecos.....	135
7.2 Cerâmica Pura.....	139
7.3 Cerâmica com Poros Induzidos.....	143
7.4 Cerâmica Híbrida.....	152
8. Conclusões e Perspectivas.....	155
Referências.....	159

1. Introdução

Um dos primeiros estudos em meios porosos por ressonância magnética nuclear (RMN) foi realizado por Brown e Fatt em 1956 ¹. Essa área do conhecimento evoluiu tanto e tornou-se uma importante ferramenta na caracterização desses materiais. Através de medidas de tempo de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2) e de coeficientes de difusão, é possível determinar várias propriedades dos meios porosos. Os trabalhos de Brownstein e Tarr ^{2,3} relacionaram as distribuições de tempos de relaxação T_1 e T_2 com a relação entre o volume e a área superficial total do poro. Assim, fazendo a inferência sobre a forma dos poros, permitiu correlacionar a distribuição de tempo de relaxação com a distribuição de tamanho de poros.

Essa técnica de RMN é largamente utilizada nos estudos de rochas petrolíferas onde se consegue estimar quantidade de óleo, gás e água presente nas mesmas e informações sobre a extração do petróleo ^{4,5}. Alguns estudos mais recentes foram realizados em ossos com o intuito de se tornar um possível exame médico de osteoporose ⁶.

As cerâmicas são materiais largamente utilizados na indústria por ter alta resistência mecânica e ser um ótimo isolante térmico, suportando temperaturas elevadíssimas. Conhecer a porosidade e tamanho dos poros informa algumas propriedades da cerâmica quanto à resistência mecânica e permeabilidade. A alumina (Al_2O_3) é de grande interesse na fabricação de cerâmicas avançadas, cujos processos exigem um rigoroso controle de qualidade, factível através da RMN de modo não invasivo. Borgia e colaboradores em 1996 fizeram os primeiros trabalhos sobre os efeitos da temperatura de sinterização na porosidade das cerâmicas ⁷, a temperatura a qual a cerâmica é submetida está diretamente relacionada com o tamanho dos poros intrínsecos da fabricação.

As cerâmicas utilizadas como membranas para alguns processos de filtração ⁸ e para escafolds de implantes ósseos ⁹ necessitam ter poros de tamanhos maiores que os intrínsecos da fabricação e maior permeabilidade. A preparação dessas com uma maior porosidade e poros maiores tem como princípio a adição de um componente disperso que seja degradável e volátil com a temperatura. Durante o processo de queima o agente

porogênico é degradado e volatilizado deixando espaços vazios na cerâmica, os quais formarão os poros.

1.1 Motivação e Objetivo

Cerâmicas utilizadas no processo de filtragem⁸ pelo Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes (Departamento de Engenharia Mecânica - EESC-USP) e utilizadas como scaffolds para implantes ósseos⁹ em projetos do Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan (Departamento de Engenharia Mecânica - EESC-USP), compõem um meio poroso de tamanho de poros e porosidade controláveis, ou seja, um meio factível para os estudos através da RMN.

O objetivo deste trabalho é caracterizar essas cerâmicas através de distribuições de tempo de relaxação transversal via RMN, imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e pela porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM), técnica bem estabelecida e muito utilizada nos estudos de meios porosos, que tem a desvantagem de ser destrutiva.

Para atingir os objetivos propostos neste trabalho foram preparadas cerâmicas com distribuições de tamanhos de poros diferentes a partir de dois tamanhos de agente porogênico. O primeiro chamado G (Grande), cristais de sacarose com limites de diâmetro superior e inferior de 300 e 600 μ m, respectivamente, e outro chamado de P (Pequeno) com cristais entre 38 e 150 μ m.

A cerâmica conformada apenas com cristais G apresenta uma distribuição de tamanho de poros com o valor da mediana maior do que a conformada somente com P e, para obter distribuições com valores de mediana intermediária, foram misturados os cristais nas proporções: 75%P-25%G, 50%P-50%G e 25%P-75%G.

As medidas em RMN consistiram em saturar as cerâmicas com água mili-q e obter o decaimento da magnetização transversal através da sequência de pulsos Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)^{10,11,12}. Assim, obteve-se as distribuições de tempo de relaxação T_2 dos núcleos de ^1H das moléculas de água confinadas, a qual está e foi relacionada com a distribuições de tamanho de poros.

Para a análise do formato dos poros e dimensões do mesmo foram adquiridas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizadas a partir de cortes na cerâmica por serras de diamante. A sobra da cerâmica cortada foi submetida à porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) e, então, obtida a porosidade e a distribuição de tamanhos das conexões entre os poros.

Todos os resultados foram comparados, mostrando consistência entre eles, validando tanto a cerâmica de alumina porosa como um material de poros induzidos controláveis como a técnica de RMN para caracterização dos meios porosos.

1.2 Estrutura do Texto

A leitura desta dissertação pode torna-se um pouco cansativa para alguém da área pelo fato das teorias básicas de RMN estarem com os desenvolvimentos matemáticos, motivado pelos vários cursos na área de RMN que ocorreram durante este trabalho. Também se optou por descrever sucintamente a parte básica para orientar os leitores de outras áreas com interesse em utilizar a técnica.

O capítulo 2 descreve as bases físicas necessária para compreender a RMN, explicando a natureza do fenômeno do ponto de vista quântico.

O capítulo 3 discute toda a instrumentação para que um usuário de RMN possa entender o que é detectado pelo equipamento e a forma de detecção. Apresenta o magneto e sua fonte desenvolvidos pelo grupo, detalha a construção de uma sonda de RMN e também os princípios eletrônicos de um espectrômetro.

O capítulo 4 apresenta a teoria de relaxação em meios líquidos (modelo BPP¹³), a relaxação dos spins devido à não uniformidade do campo estático e a teoria de relaxação de fluídos que se encontram confinados. Também, discute a formação de ecos de spins e a sequência CPMG utilizada para obter o decaimento da magnetização transversal.

A relaxação de líquidos em meios porosos é descrita por decaimento multiexponencial, o qual é invertido matematicamente e computacionalmente pelo programa chamado invLaplace desenvolvido pelo grupo para obter a distribuição de T_2 . Essa

matemática de inversão e o programa são apresentados no capítulo 5. Também neste, faz-se uma descrição rápida da PIM para consolidar as discussões dos resultados.

O capítulo 6 fala sobre o processo de preparação de cerâmicas porosas. Discute como foram selecionados os cristais de sacarose, como os tamanhos dos poros estão relacionados com os tamanho dos cristais de sacarose e suas porcentagens, como as cerâmicas foram conformadas e como se realizou a degradação e eliminação do agente porogêncio.

No capítulo 7 são apresentados e discutidos os resultados de RMN, PIM e MEV adquiridos, para então compreender como é a estrutura de distribuições dos poros nas cerâmicas.

E para finalizar, o capítulo 8 faz a conclusão sobre o trabalho e comenta as perspectivas.

2. Ressonância Magnética Nuclear

Neste capítulo são apresentados os aspectos históricos da RMN e a física básica para compreendê-la do ponto de vista quântico.

2.1 Aspectos Históricos

A espectroscopia por ressonância magnética nuclear teve início com o experimento de Stern-Gerlach ¹⁴, proposto inicialmente pelo físico alemão Otto Stern em 1921 e realizado em conjunto com outro físico Walther Gerlach, que consistia em fazer um feixe de átomos de prata atravessar um campo não-homogêneo com o objetivo de determinar a distribuição de momentos magnéticos dos átomos. Mas, ao contrário do que se esperava, aparecer uma distribuição simétrica de momentos como era previsto pela mecânica clássica, observou-se apenas dois borrões, dando o primeiro indício que o átomo tem momento magnético intrínseco e quantizado.

A primeira observação de RMN é considerada a realizada no experimento de Rabi ¹⁵, onde moléculas de hidrogênio (H_2) foram submetidas a campo magnético constante e radiação no domínio da radiofrequência (rf). Para certos valores de rf as moléculas de H_2 absorviam energia.

A formulação experimental do fenômeno de RMN para amostras líquidas e sólidas foram realizadas independentemente em Stanford pelo grupo de Bloch ¹⁶ e pelo grupo de Purcell ¹⁷ em Harvard, ambos em 1946. Procurando medir momentos magnéticos nucleares com maior precisão, observaram sinais de ressonância para núcleos de hidrogênio em água e parafina, além de elaborarem um conjunto de expressões matemáticas para descrever a evolução da magnetização conhecida como equações de Bloch ¹⁸.

Em 1952, Bloch e Purcell receberam em conjunto o Prêmio Nobel da Física e logo após um ano já estavam no mercado os primeiros espectrômetros de RMN.

A partir disso um grande avanço da RMN veio na década de 70 com a introdução de experimentos utilizando pulsos de rf e da análise computacional dos sinais através da Transformada de Fourier (TF).

2.2 Bases Físicas

A RMN é um fenômeno que envolve interação da radiação eletromagnética com a matéria, mais especificamente com um sistema de núcleos que possuem momento magnético e momento angular. Para entender esse fenômeno é necessário introduzir os conceitos físicos básicos.

2.2.1 Momento Angular e Magnético do Núcleo

O momento angular de uma partícula em movimento é uma grandeza fundamental em Mecânica. O primeiro a sugerir que o núcleo atômico tem momento angular foi Pauli em 1924 para explicar a chamada estrutura hiperfina. Esse momento angular surge como se certos núcleos possuíssem um movimento de rotação em torno de um dos seus eixos como mostra a figura 2.1(a).

Figura 2.1 - Visão clássica para o surgimento do momento angular e momento magnético do núcleo. (a) O núcleo em movimento de rotação da origem ao momento angular $\vec{J}$. (b) As cargas presentes no núcleo em movimento de rotação da origem ao momento magnético, $\vec{\mu}$, o qual pode ser comparado como um pequeno ímã.

Para definir o momento angular de um núcleo é utilizada uma grandeza denominada spin, termo que vem do inglês. A teoria de Mecânica Quântica menciona que o spin de um núcleo, não pode assumir quaisquer, mas apenas certos valores discretos ¹⁹. O número quântico de spin para os núcleos atômicos, representados pela letra *I*, pode assumir certos valores de acordo com sua massa e número atômico, como mostra a tabela 2.1:

Tabela 2.1 - Relação entre o número quântico de spin, o número de massa e o número atômico.

Número de Massa, <i>A</i>	Número Atômico, <i>Z</i>	Spin	<i>I</i>	Exemplo (A_ZX)
Par	Par	Zero	0	$^{12}_6C, ^{16}_8O$
Par	Ímpar	Inteiro	1	$^{14}_7N, ^2_1H$
Ímpar	Par ou Ímpar	Semi-inteiro	1/2	$^1H, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F, ^{31}P, ^{195}Pt$
			3/2	$^{11}B, ^{23}Na, ^{35}Cl$
			5/2	$^{17}O, ^{27}Al$

O momento angular nuclear $\vec{J}$ é expresso como uma propriedade vetorial cuja grandeza está relacionada com o spin *I* pela seguinte equação ²⁰:

$$\vec{J} = \hbar \vec{I}$$
 (2.1)

onde $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π e $|\vec{I}| = [I(I + 1)]^{1/2}$.

Uma orientação desse vetor momento angular também é quantizada. Assim, escolhendo a direção $\hat{z}$, tem-se

$$I_z = m$$
 (2.2)

onde *m* é o número quântico que pode assumir os valores:

$$m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$$
 (2.3)

Assim, para $I = \frac{1}{2}$ o número quântico m pode ser $-\frac{1}{2}$ e $+\frac{1}{2}$. Para $I = 1$ obtém-se $m = -1, 0, +1$. A figura 2.2 ilustra esses casos.

Figura 2.2 - Quantização da componente $\hat{z}$ do momento angular de spin nuclear para $I = \frac{1}{2}$ e $I = 1$.

Desta forma, utilizando o formalismo da mecânica quântica, onde $\langle |$ e $| \rangle$ são os chamados vetores *bra* e *ket*, se definem os estados quânticos possíveis de um núcleo:

$$\langle I, m | \Rightarrow \langle m | \rightarrow \langle -I |, \langle -I+1 |, \dots, \langle I-1 |, \langle I | \quad (2.4)$$

$$| I, m \rangle \Rightarrow | m \rangle \rightarrow | -I \rangle, | -I+1 \rangle, \dots, | I-1 \rangle, | I \rangle \quad (2.5)$$

os quais possuem momento angular total $|\vec{J}| = \hbar[I(I+1)]^{1/2}$ e momento angular $J_z = \hbar m$.

Logo, é interessante definir o operador $\hat{I}_z$ que descreve o processo de observação, uma medida, do spin em $\hat{z}$:

$$\hat{I}_z |m\rangle = m |m\rangle \quad (2.6)$$

Desde que $|m\rangle$ seja um conjunto discreto de estados, pode-se representar esses estados como vetores coluna. Por exemplo, no caso de $I = \frac{1}{2}$:

$$|+\frac{1}{2}\rangle \equiv |+\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad |-\frac{1}{2}\rangle \equiv |-\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

Dessa forma, o operador $\hat{I}_z$ é dado na forma matricial por

$$\hat{I}_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

Em geral, um estado arbitrário $|\Psi\rangle$, de um núcleo qualquer, pode ser escrito em termos da combinação linear dos estados de base $|m\rangle$. Em outras palavras:

$$|\Psi\rangle = \sum_m a_m |m\rangle \quad (2.10)$$

É importante notar que em mecânica quântica as amplitudes a_m têm fase e magnitude de forma que é útil representar esse por números complexos.

O valor esperado de uma medida de momento angular em $\hat{z}$, para esse estado arbitrário $|\Psi\rangle$, é dada por

$$\langle J_z \rangle = \hbar \langle \Psi | \hat{I}_z | \Psi \rangle = \hbar \sum_{m,m'} a_m a_{m'}^* \langle m' | \hat{I}_z | m \rangle = \hbar \sum_{m,m'} a_m a_{m'}^* m \langle m' | m \rangle \quad (2.11)$$

onde $\langle m' |$ é um vetor linha conjugado de $|m\rangle$. Como os vetores bases são ortogonais:

$$\langle J_z \rangle = \sum_m |a_m|^2 \hbar m \quad (2.12)$$

O termo $|a_m|^2$ pode ter dois significados. Para um núcleo isolado esse termo representa a probabilidade do núcleo estar no estado $|m\rangle$ e para um grande número de núcleos refere-se à média ponderada dos resultados de autovalores obtidos ²¹.

As representações matriciais dos operadores $\hat{I}_x$ e $\hat{I}_y$ na base de vetores $|+\rangle$ e $|-\rangle$ de $\hat{I}_z$, são facilmente deduzidas ¹⁹:

$$\hat{I}_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{I}_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

e também os operadores formado pelas suas combinações lineares chamados de operadores levantamento e abaixamento:

$$\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y \quad \hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y \quad (2.14)$$

Esses operadores tem a propriedade de levantar ou abaixar o estado do spin, da seguinte forma:

$$\hat{I}_+|-\rangle = |+\rangle \quad \hat{I}_-|+\rangle = |-\rangle \quad (2.15)$$

O núcleo também tem um momento magnético associado ao spin nuclear. Numa visão clássica, o momento magnético surge da respectiva rotação de carga elétrica gerando um dipolo magnético e assim o núcleo comporta como se fosse um pequeno ímã, como mostra a figura 2.1(b).

O momento magnético nuclear $\vec{\mu}$ é proporcional ao momento angular $\vec{J}$:

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{J} = \gamma \cdot \hbar \vec{I} \quad (2.16)$$

$$\mu_z = \gamma \cdot J_z = \gamma \cdot \hbar I_z \quad (2.17)$$

onde γ é chamada relação magnetogírica, uma constante que depende do núcleo em estudo.

2.2.2 Efeito Zeeman, Níveis de Energia e Precessão Nuclear

Quando núcleos isolados estão sob a ação de um campo magnético $\vec{B}_0$, os vários estados de spin nuclear adquirem energias diferentes. A energia E correspondente à interação, deduzida no eletromagnetismo, entre $\vec{\mu}$ e $\vec{B}_0$ é:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (2.18)$$

Considerando o campo $\vec{B}_0$ com magnitude B_0 ao longo da direção $\hat{z}$, o operador Hamiltoniano que descreve esse fenômeno é dado por:

$$\hat{H} = -\gamma \cdot B_0 \cdot \hbar \hat{I}_z \quad (2.19)$$

A partir da equação 2.19 encontram-se os possíveis níveis de energia:

$$E = -m \cdot \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 = -m \cdot \hbar \cdot \omega_0 \quad (2.20)$$

onde $\omega_0 = \gamma \cdot B_0$ é denominada Frequência de Larmor. Esse desdobramento nos níveis de energia, representados graficamente na figura 2.3, é denominado Efeito Zeeman.

Supondo um campo magnético homogêneo e estático $\vec{B}_0$, na direção $\hat{z}$, aplicado a um núcleo de spin $\frac{1}{2}$, a energia magnética associada ao estado $|+\rangle$ será menor que a do estado $|-\rangle$. Nota-se que a diferença de energia entre esses dois níveis será dada por $\Delta E = \hbar \cdot \omega_0$. Com um campo da ordem de 1 tesla, a frequência de Larmor é da ordem de dezenas de megahertz (MHz), situando-se na faixa de rf.

Figura 2.3 - Desdobramento nos níveis de energia do núcleo com momento angular de spin 2 e $\frac{1}{2}$ em um campo magnético $\vec{B}_0$. A energia de separação entre níveis consecutivos é $\Delta E = \gamma \hbar B_0$.

A equação de Schrödinger é a expressão que fornece a dinâmica do sistema

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \quad (2.21)$$

onde $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano. Se $\hat{H}$ é constante com o tempo, então a equação de Schrödinger resulta em

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} |\Psi(0)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} |\Psi(0)\rangle \quad (2.22)$$

onde E é a energia do estado $|\Psi(0)\rangle$. Desta forma, considerando o exemplo anterior do núcleo com spin $\frac{1}{2}$ em um campo magnético $\vec{B}_0 = B_0 \hat{z}$, onde o estado inicial é $|\Psi(0)\rangle = a_+ |+\rangle + a_- |-\rangle$ que corresponde a uma superposição dos estados, os valores de medida esperados dos momentos magnéticos serão:

$$\langle \hat{\mu}_x(t) \rangle = \begin{bmatrix} a_+^* e^{-\frac{i\omega_0}{2}t} & a_-^* e^{+\frac{i\omega_0}{2}t} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & \gamma\hbar/2 \\ \gamma\hbar/2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_+ e^{+\frac{i\omega_0}{2}t} \\ a_- e^{-\frac{i\omega_0}{2}t} \end{bmatrix} = \frac{\gamma\hbar}{2} (a_+^* a_- e^{-i\omega_0 t} + a_-^* a_+ e^{+i\omega_0 t}) \quad (2.23)$$

$$\langle \hat{\mu}_y(t) \rangle = \begin{bmatrix} a_+^* e^{-\frac{i\omega_0}{2}t} & a_-^* e^{+\frac{i\omega_0}{2}t} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -i\gamma\hbar/2 \\ i\gamma\hbar/2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_+ e^{+\frac{i\omega_0}{2}t} \\ a_- e^{-\frac{i\omega_0}{2}t} \end{bmatrix} = \frac{-i\gamma\hbar}{2} (a_+^* a_- e^{-i\omega_0 t} - a_-^* a_+ e^{+i\omega_0 t}) \quad (2.24)$$

$$\langle \hat{\mu}_z(t) \rangle = \begin{bmatrix} a_+^* e^{-\frac{i\omega_0}{2}t} & a_-^* e^{+\frac{i\omega_0}{2}t} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \gamma\hbar/2 & 0 \\ 0 & -\gamma\hbar/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_+ e^{+\frac{i\omega_0}{2}t} \\ a_- e^{-\frac{i\omega_0}{2}t} \end{bmatrix} = \frac{\gamma\hbar}{2} (|a_+|^2 - |a_-|^2) \quad (2.25)$$

a_+ e a_- podem ser representado por $a_1 e^{-i\theta_1}$ e $a_2 e^{-i\theta_2}$, respectivamente, onde a_1 e a_2 são números reais. Assim as equações anteriores adquirem a seguinte forma:

$$\langle \hat{\mu}_x(t) \rangle = \gamma\hbar a_1 a_2 [\cos(\theta_2 - \theta_1) \cos(\omega_0 t) + \sin(\theta_2 - \theta_1) \sin(\omega_0 t)] \quad (2.26)$$

$$\langle \hat{\mu}_y(t) \rangle = -\gamma\hbar a_1 a_2 [\cos(\theta_2 - \theta_1) \sin(\omega_0 t) - \sin(\theta_2 - \theta_1) \cos(\omega_0 t)] \quad (2.27)$$

$$\langle \hat{\mu}_z(t) \rangle = \frac{\gamma\hbar}{2} (|a_1|^2 - |a_2|^2) \quad (2.28)$$

As equações 2.26, 2.27 e 2.28 trazem algumas informações importantes a respeito do spin nuclear. Para simplificar, considera-se a_+ e a_- como números reais:

$$\langle \hat{\mu}_x(t) \rangle = \gamma\hbar [a_1 a_2 \cos(\omega_0 t)] \quad (2.29)$$

$$\langle \hat{\mu}_y(t) \rangle = -\gamma\hbar [a_1 a_2 \sin(\omega_0 t)] \quad (2.30)$$

$$\langle \hat{\mu}_z(t) \rangle = \frac{\gamma\hbar}{2} [a_1^2 - a_2^2] \quad (2.31)$$

Então, no caso de ser um único núcleo, 2.29, 2.30 e 2.31 informa que o valor esperado de uma medida do momento magnético nuclear estar na direção $\hat{z}$ é constante no tempo e a probabilidade de estar na direção $\hat{x}$ e $\hat{y}$ se alternam no tempo, construindo a imagem de que o spin precessiona em torno do campo magnético como exemplificado na figura 2.4.

Figura 2.4 - Precessão do spin ($\vec{I}$) e do momento magnético nuclear ($\vec{\mu}$) em torno do campo magnético $\vec{B}_0$.

No caso de um conjunto de 10^{23} núcleos, pode-se inicialmente desprezar as interações entre os spins levando em conta que o campo $\vec{B}_0$ é da ordem de 10^4 gauss enquanto que o campo de interações entre os spins é da ordem de 1 gauss. Portanto, a magnetização medida será a soma dos momentos magnéticos de cada spin $\sum_i \vec{\mu}_i$ dividido pelo volume, ou seja, a probabilidade da magnetização resultante será dada pela soma das probabilidades de cada spin:

$$\langle M_x(t) \rangle = \gamma \hbar \sum_{n=0}^{10^{23}} a_1^n a_2^n [\cos(\theta_2^n - \theta_1^n) \cos(\omega_0 t) + \sin(\theta_2^n - \theta_1^n) \sin(\omega_0 t)] \quad (2.32)$$

$$\langle M_y(t) \rangle = -\gamma \hbar \sum_{n=0}^{10^{23}} a_1^n a_2^n [\cos(\theta_2^n - \theta_1^n) \sin(\omega_0 t) - \sin(\theta_2^n - \theta_1^n) \cos(\omega_0 t)] \quad (2.33)$$

$$\langle M_z(t) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{2} \sum_{n=0}^{10^{23}} [|a_1^n|^2 - |a_2^n|^2] \quad (2.34)$$

Pelas equações 2.32, 2.33 e 2.34 conclui-se que para existir magnetização resultante na direção $\hat{x}$ e $\hat{y}$ precisa haver coerência entre as fases θ_1 e θ_2 de todos os spins. Para existir magnetização resultante no eixo $\hat{z}$ necessita existir uma diferença entre as populações $|+\rangle$ e $|-\rangle$.

Uma amostra macroscópica em equilíbrio térmico na presença do campo pode ser descrito pela estatística de Boltzmann e assim o número de núcleos ocupando o estado de energia E_m é dado por ²²:

$$N_m = \frac{N_0 e^{-E_m / kT}}{\sum_{m'} e^{-E_{m'} / kT}} = \frac{N_0 e^{\gamma \hbar B_0 m / kT}}{\sum_{m'} e^{\gamma \hbar B_0 m' / kT}} \quad (2.35)$$

onde k é constante de Boltzmann e T a temperatura da amostra.

Novamente, exemplificando para o caso de núcleo com spin $\frac{1}{2}$, onde será chamado de spin paralelo $m = +\frac{1}{2}$ e antiparalelo $m = -\frac{1}{2}$. Tem-se que no equilíbrio térmico a razão entre as populações será:

$$\frac{N_-}{N_+} = e^{-\Delta E / kT} = e^{-\mu B_0 / kT} = e^{-\gamma \hbar B_0 / kT} \quad (2.36)$$

onde N_+ é o número de spin com menor energia e N_- a população de spin com maior energia. Tomando a hipótese de que a amostra está sujeita a um campo magnético de intensidade 1T, a temperatura ambiente de 300K e o núcleo analisado é o do átomo de Hidrogênio, que possui relação magnetogírica $\gamma_{1H} = 26,752 \cdot 10^7 \text{ rad.s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$, da expressão 2.36 obtém-se $N^+ \approx 1,000006811 N^-$. Portanto, considerando 1 mol de água, $N^+ + N^- = 6,02 \cdot 10^{23}$ e volume de total $V_T = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$, a diferença entre as populações será $\Delta N \approx 2,05 \cdot 10^{18}$ núcleos. Resumindo, haverá um número ΔN a mais de núcleos com momento magnético paralelos ao campo do que a população de antiparalelos, o que resulta numa magnetização na direção do campo $\vec{B}_0 = B_0 \hat{z}$ dada por $M_z = \frac{\Delta N}{V_T} \frac{\gamma \hbar}{2} \approx 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ A.m}^{-1}$, chamada de magnetização longitudinal. Nota-se pelo fato de ΔE ser muito pequeno, em comparação com as espectroscopias de infravermelho, visível e ultravioleta, que a RMN é uma espectroscopia de baixa sensibilidade em relação a essas outras, exigindo um espectrômetro de alta sensibilidade. Já no eixo transversal, se o estado inicial dos núcleos

não possuem coerências de fases, cada momento magnético nuclear terá suas direções em $\hat{x}$ e $\hat{y}$ distribuídas aleatoriamente resultando na magnetização M_{xy} nula.

A magnetização resultante que surge no equilíbrio termodinâmico, que possui apenas componente na direção do campo magnético, é representada por $\vec{M}_0$ e é normalmente denominada por magnetização de equilíbrio.

2.3 Pulsos de rf

Os experimentos de RMN consistem em retirar a magnetização de seu estado de equilíbrio. Do ponto de vista da teoria de perturbação dependente do tempo, deve-se aplicar uma perturbação $H_p(t)$ ao sistema de spins que satisfaça a Regra de Ouro de Fermi, a qual define a probabilidade de transição entre dois níveis de energia m e n ($m \neq n$)²⁰:

$$P_{mn} \propto |\langle m | H_p(t) | n \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_0) \quad (2.37)$$

Para que a probabilidade de transição seja diferente de zero, a perturbação deve obedecer duas condições. A primeira é aplicar um segundo campo magnético perpendicular ao campo magnético estático já aplicado, garantindo que o elemento de matriz do operador $H_p(t)$ seja diferente de zero. Ou seja, o hamiltoniano dependente do tempo deve conter as componentes transversais do operador momento de spin, $\hat{I}_x$ e $\hat{I}_y$, as quais podem ser reescritas em termos dos operadores levantamento e abaixamento, $\hat{I}_+$ e $\hat{I}_-$. Desta forma, levando à regra de seleção $\Delta m = \pm 1$ para estas transições. A segunda, é que sua atuação forneça ao sistema uma energia igual a $E = \hbar\gamma B_0$, ou que este segundo campo magnético oscile no plano transversal com uma frequência igual a frequência de Larmor, $\omega = \gamma B_0$.

Na prática, para gerar esse campo magnético, é colocada uma bobina que produz um campo magnético linear oscilante no tempo com frequência ω , perpendicular ao campo $\vec{B}_0$,

como exemplificado na figura 2.5 (a). Esse campo representa a soma de dois campos circularmente polarizados²³, como representado na figura 2.5 (b):

$$\vec{B}_x = 2.B_1.\cos(\omega.t)\hat{x} = \begin{cases} \vec{B}_1 = B_1.[\hat{x}.\cos(\omega.t) - \hat{y}.\sin(\omega.t)] \\ \vec{B}_2 = B_1.[\hat{x}.\cos(\omega.t) + \hat{y}.\sin(\omega.t)] \end{cases} \quad (2.38)$$

O campo $\vec{B}_1$ é o de interesse, pois a seguir a frequência ω será igualada a frequência de Larmor ω_0 e então será ele o responsável pela perturbação no sistema de spin por encontrar-se em ressonância. Já o campo $\vec{B}_2$ terá frequência $2\omega_0$ e estará fora de ressonância não causando perturbação.

Figura 2.5 - (a) Na prática um solenóide produz o campo $\vec{B}_1$ que perturba o sistema de spins.
(b) Decomposição do vetor campo magnético oscilatório na direção $\hat{x}$ em dois vetores rotativos.

O Hamiltoniano no referencial do laboratório para o campo $\vec{B}_1$ pode ser escrito como²⁴

$$\hat{H}_{lab}(t) = -\gamma\hbar B_0 \hat{I}_z - \gamma\hbar B_1 [\cos(\omega t) \hat{I}_x - \sin(\omega t) \hat{I}_y] \quad (2.39)$$

ou utilizando os operadores levantamento e abaixamento definidos na equação 2.14:

$$\hat{H}_{lab}(t) = -\gamma\hbar B_0 \hat{I}_z - \frac{\gamma\hbar B_1}{2} (e^{i\omega t} \hat{I}_+ + e^{-i\omega t} \hat{I}_-) \quad (2.40)$$

Uma transformada do sistema de coordenadas estática, referencial do laboratório, para um sistema de coordenadas girante, referencial das “precessões dos spins” (precessão de Larmor), como mostra a figura 2.6, consegue remover a dependência temporal do Hamiltoniano.

Figura 2.6 - Transformada de coordenadas do referencial do laboratório para o referencial de rotação dos spins.

No referencial girante a função de onda do referencial estático $|\Psi'\rangle$ difere por uma fase:

$$|\Psi'\rangle = e^{-i\omega t \hat{I}_z} |\Psi\rangle \quad (2.41)$$

Aplicando o Hamiltoniano da equação 2.40 e a função de onda da equação 2.41 na equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} e^{i\omega t \hat{I}_z} |\Psi'\rangle = -\gamma\hbar \left[B_0 \hat{I}_z - \frac{B_1}{2} (e^{i\omega t} \hat{I}_+ + e^{-i\omega t} \hat{I}_-) \right] e^{i\omega t \hat{I}_z} |\Psi'\rangle \quad (2.42)$$

derivando o termo da esquerda e após alguns passos algébricos obtêm-se:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi'\rangle = -\gamma\hbar e^{-i\omega\hat{I}_z} \left[\left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \hat{I}_z - \frac{B_1}{2} (e^{i\omega t} \hat{I}_+ + e^{-i\omega t} \hat{I}_-) \right] e^{i\omega\hat{I}_z} |\Psi'\rangle \quad (2.43)$$

Através das relações de comutação²³:

$$\begin{aligned} \hat{I}_{x'} &= e^{-i\omega\hat{I}_z} \hat{I}_x e^{i\omega\hat{I}_z} = \hat{I}_x \cos \omega t + \hat{I}_y \sin \omega t \\ \hat{I}_{y'} &= e^{-i\omega\hat{I}_z} \hat{I}_y e^{i\omega\hat{I}_z} = -\hat{I}_x \sin \omega t + \hat{I}_y \cos \omega t \\ \hat{I}_{z'} &= e^{-i\omega\hat{I}_z} \hat{I}_z e^{i\omega\hat{I}_z} = \hat{I}_z \end{aligned} \quad (2.44)$$

é facilmente demonstrado que:

$$\begin{aligned} \hat{I}_{+'} &= e^{-i\omega\hat{I}_z} \hat{I}_+ e^{i\omega\hat{I}_z} = e^{-i\omega t} \hat{I}_+ \\ \hat{I}_{-'} &= e^{-i\omega\hat{I}_z} \hat{I}_- e^{i\omega\hat{I}_z} = e^{i\omega t} \hat{I}_- \end{aligned} \quad (2.45)$$

Assim, utilizando essas relações de comutação e igualando a frequência do campo $\vec{B}_1$ a ω_0 , a equação 2.43 é simplificada para

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi'\rangle = -\gamma\hbar \frac{B_1}{2} (\hat{I}_+ + \hat{I}_-) |\Psi'\rangle \quad (2.46)$$

e, portanto, o Hamiltoniano no referencial girante será dado apenas por:

$$\hat{H}_{gir} = -\gamma\hbar B_1 \hat{I}_x \quad (2.47)$$

Pela equação 2.46 observa-se que haverá transições entre os estados $|-\rangle \rightarrow |+\rangle$ e $|+\rangle \rightarrow |-\rangle$ ocasionada pelos operadores $\hat{I}_+$ e $\hat{I}_-$, respectivamente. Isso induz a idéia de que as populações de spins serão alteradas e a magnetização resultante sairá do equilíbrio. Outra interpretação sobre o que ocorre com os spins é pelo Hamiltoniano da equação 2.47 que é semelhante ao da equação 2.19 com a diferença do operador de spin ser na direção $\hat{x}$ em vez de $\hat{z}$. Desta forma a interpretação é similar a discussão anterior, a probabilidade do

momento magnético resultante será a soma das probabilidades do momento magnético de cada spin:

$$\langle M_{x'}(t) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{2} \sum_{n=0}^{10^{23}} \left[|a_1^n|^2 - |a_2^n|^2 \right] \quad (2.48)$$

$$\langle M_{y'}(t) \rangle = -\gamma \hbar \sum_{n=0}^{10^{23}} a_1^n a_2^n \left[\cos(\theta_2^n - \theta_1^n) \sin(\omega_0 t) - \sin(\theta_2^n - \theta_1^n) \cos(\omega_0 t) \right] \quad (2.49)$$

$$\langle M_z(t) \rangle = \gamma \hbar \sum_{n=0}^{10^{23}} a_1^n a_2^n \left[\cos(\theta_2^n - \theta_1^n) \cos(\omega_0 t) + \sin(\theta_2^n - \theta_1^n) \sin(\omega_0 t) \right] \quad (2.50)$$

Se considerar a situação inicial a de equilíbrio térmico

$$\langle M_{x'}(0) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{2} \sum_{n=0}^{10^{23}} \left[|a_1^n|^2 - |a_2^n|^2 \right] = 0 \quad (2.51)$$

$$\langle M_{y'}(0) \rangle = \gamma \hbar \sum_{n=0}^{10^{23}} a_1^n a_2^n \left[\sin(\theta_2^n - \theta_1^n) \right] = 0 \quad (2.52)$$

$$\langle M_z(0) \rangle = \gamma \hbar \sum_{n=0}^{10^{23}} a_1^n a_2^n \left[\cos(\theta_2^n - \theta_1^n) \right] = M_0 \quad (2.53)$$

determina-se a somatória das fases dos spins e, substituindo nas equações 2.48, 2.49 e 2.50, a evolução temporal do sistema será:

$$\langle M_{x'}(t) \rangle = 0 \quad (2.54)$$

$$\langle M_{y'}(t) \rangle = M_0 \sin(\omega_0 t) \quad (2.55)$$

$$\langle M_z(t) \rangle = M_0 \cos(\omega_0 t) \quad (2.56)$$

A partir dessas, observa-se que ocorre à precessão da magnetização resultante em torno de $\vec{B}_1$, eixo $\hat{x}'$. A figura 2.7 ilustra esse movimento da magnetização total para o referencial do laboratório e para o sistema girante de coordenadas.

Para manipular os spins, é utilizado pulsos de rf, liga-se o campo magnético durante um tempo t_p . Dessa forma, a $\vec{M}_0$ irá girar em torno de $\vec{B}_1$ através de um ângulo $\beta = \gamma B_1 t_p$,

onde os ângulos de interesse para RMN é o de π e $\pi/2$ que corresponde à inversão da magnetização total e colocar a magnetização no eixo transversal, respectivamente. Esses pulsos de interesse, chamados de pulso $\pi/2$ e pulso π , são ilustrados na figura 2.7.

Figura 2.7 - Evolução no tempo da magnetização total sob a ação de um campo de rf no referencial do laboratório e no referencial de coordenadas girante, onde são exemplificados o pulso de um ângulo qualquer β e os pulsos de $\pi/2$ e π ²⁵.

2.4 Natureza do sinal de RMN

Para detectar a o sinal de RMN utiliza-se, na maioria dos casos, a mesma bobina usada na excitação.

Supondo o caso de um pulso de $\pi/2$, a magnetização resultante irá para o plano transversal e precessionará em torno do campo $\vec{B}_0$ com a frequência de Larmor. Essa magnetização resultante $\vec{M}$ causa uma variação de fluxo magnético na bobina de rf que induz uma força eletromotriz nos terminais da mesma, segundo a Lei de Faraday. A figura 2.8 (a) ilustra o movimento da magnetização resultante instantaneamente após o pulso de $\pi/2$ onde nota-se a variação de fluxo magnético na bobina de rf, o qual causa uma tensão induzida na bobina na forma oscilatória (figura 2.8 (b)).

Figura 2.8 - (a) Movimento da magnetização resultante após o pulso de $\pi/2$ induz uma força eletromotriz na bobina devido à variação de fluxo magnético. (b) Tensão induzida na bobina e sua respectiva transformada de Fourier. (c) Tensão induzida na bobina caracterizada pelo FID de $\vec{M}_0$.

O movimento de precessão livre da magnetização resultante, após o pulso de rf, é denominado pelo termo inglês Free Induction Decay (FID). A tensão induzida na bobina, ou seja, o FID da magnetização é da forma apresentada na figura 2.8 (c), uma oscilação com frequência ω_0 modulada por um decaimento significando que, devido a agitações térmicas, $\vec{M}$ tende a voltar ao seu estado de equilíbrio térmico. A discussão sobre a relaxação dos spins será realizada nos capítulos 4.

Qualquer pulso de rf que produza uma magnetização transversal terá sinal de FID. Mas o interessante é o pulso de $\pi/2$ porque produz o sinal máximo de FID devido à componente de $\vec{M}$ transversal a bobina ser máxima.

No próximo capítulo é discutida toda a instrumentação utilizada em RMN para assim compreender melhor como excitar os spins e como adquirir o sinal de resposta.

3. Instrumentação da RMN

Para entender RMN é também importante conhecer os equipamentos utilizados nessa técnica de espectroscopia, pois informa a situação real do aparato experimental quanto ao campo $\vec{B}_0$, ao pulso de rf e a forma de leitura da magnetização resultante.

O aparato experimental para RMN é composto basicamente por magneto, sonda de rf, espectrômetro e um computador, como ilustra a figura 3.1.

Figura 3.1 - Diagrama de blocos do equipamento utilizado em experiências de RMN.

A seguir é descrito melhor cada parte do aparato experimental, descrevendo os equipamentos desenvolvidos e os utilizados neste trabalho ²⁶.

3.1 Magneto

O magneto é o responsável por gerar o campo estático $\vec{B}_0$. Existem três tipos de magnetos: permanente, resistivo e supercondutor.

Um magneto permanente é construído com ímãs permanentes. Esse magneto atinge campos de cerca de 0,4T (esses pesam toneladas), acima disso tornam tão pesado que é muito difícil construí-los.

Os magnetos resistivos e supercondutores consistem em muitas voltas de fios enrolados ao redor de um cilindro por onde passa uma corrente elétrica, a diferença é que nos supercondutores o fio é continuamente banhado em hélio líquido a uma temperatura de $-233,5^{\circ}\text{C}$ que faz com que a resistência no fio caia a zero. Os sistemas supercondutores ainda são muito caros, mas podem, devido a ausência de resistência, gerar campos da ordem de 10T, já os resistivos operam até o nível máximo de 0,3T porque requerem grandes quantidades de eletricidade.

Vários experimentos exigem que o magneto produza um campo bastante estável e homogêneo em toda a amostra. Os ímãs permanentes são muito sensíveis a temperatura, o que exige um excelente sistema de controle da mesma. A estabilidade dos magnetos resistivos é feita por sistemas de realimentação, amplificação e autocompensação que vão contra variações relativamente rápidas de corrente elétrica. Os magnetos de supercondutores apresentam alta homogeneidade e estabilidade, desde que mantidos a temperatura de $-233,5^{\circ}\text{C}$.

3.1.1 Magneto para RMN de ^1H a 2 MHz

O grupo de RMN do IFSC (Instituto de Física de São Carlos) desenvolveu um magneto para os estudos de meios porosos via RMN. Foi projetado pelo engenheiro Dr. Edson Luiz Gea Vidoto um magneto resistivo capaz de produzir um campo magnético de aproximadamente 0,047 tesla, campo cujos núcleos ^1H apresentam frequência de Larmor de

2 MHz. Essa é a frequência padrão utilizada nos estudos de rochas petrolíferas porque trata-se de um campo de baixa intensidade que diminui os problemas relacionados com a diferença de susceptibilidade magnética na interface sólido-fluído.

Para a produção desse campo magnético foram dadas 500 voltas de fio de cobre sujeito à corrente de 3,9 A em dois núcleos cilíndricos de ferro, totalizando 1000 voltas. As peças foram fabricadas na oficina mecânica do IFSC e os fios foram enrolados pelo técnico de laboratório Aparecido Donizeti Fernandes Amorim. A figura 3.2 (a) apresenta uma foto do magneto.

A fonte de alimentação também foi desenvolvida pelo grupo com o objetivo de baratear os custos do magneto. Ela foi projetada pelo técnico João Gomes da Silva Filho para ter alta estabilidade de corrente através de dispositivos internos de realimentação. Uma fotografia da fonte de alimentação é apresentada na figura 3.2 (b).

Figura 3.2 - Fotografia do (a) Magneto e da (b) Fonte de Alimentação desenvolvidos no grupo.

3.2 Sonda de rf

Uma sonda de rf de ressonância simples é composta por um solenóide de indutância L e resistência R (resistência do fio que forma a bobina) com um capacitor em paralelo de capacitância C_p e um capacitor em série de capacitância C_s , como mostra a figura 3.3. A amostra é colocada internamente no solenóide.

Figura 3.3 - Esquema eletrônico da sonda de RF.

Primeiramente, para fazer uma sonda, inicia-se pela construção da bobina solenoidal. É necessário construir uma bobina com indutância X_L (onde $X_L = 2\pi \cdot f \cdot L$) entre aproximadamente 50 e 250 ohms. Esses são valores limites, observado na prática, nas quais podem ser desprezadas as indutâncias e capacitâncias parasitas que aparecem nos componentes reais utilizados (no caso das frequências utilizadas em RMN) e o circuito pode ser tratado como o apresentado na figura 3.3. Também são valores limites da indutância na qual terá capacitores com a capacitância disponível para compra no mercado e com dimensões espaciais adequada para aplicação.

A fórmula empírica para a determinação da indutância L de bobinas solenoidais, onde a separação entre as espiras é muito menor que o diâmetro do fio utilizado em sua construção, é dada por²⁷

$$L = \frac{n^2 r^2}{2,54(9r + 10l)} \quad (3.1)$$

onde a indutância L é determinada em micro-Henries, n é o número de espiras, r é o raio das espiras e l é o comprimento da bobina, ambos em centímetros.

Para simplificar a explicação de como o circuito funciona, é discutido um exemplo similar a sonda desenvolvida pelo grupo e utilizada nesse trabalho (figura 3.4). Foi construído um solenóide com as características de $7,958 \mu H$ de indutância e 5Ω de resistência para ressonância em $2 MHz$, o que fornece um $X_L = 100 \Omega$, valor que está entre os limites estipulados.

Figura 3.4 - Sonda desenvolvida pelo grupo programa para operar em 2MHz.

O segundo passo para fazer a sonda é determinar os valores de C_p e C_s . Para isso, o primeiro fato a ser observado é o casamento das impedâncias do circuito da sonda e do espectrômetro, situação a qual há maior transferência de potência para excitar a amostra e para captar o sinal de resposta, construção onde há melhor relação sinal/ruído (S/R). Ou seja, a impedância equivalente do circuito tem que ser igual a 50Ω , valor padrão dos espectrômetros de RMN, como mostrado na figura 3.5.

Figura 3.5 - Resistência equivalente do circuito da sonda é calculada para ser igual a 50 ohms para casar com impedância do espectrômetro, situação a qual possui maior transferência de potência.

A partir do princípio da equivalência série-paralela o circuito indutor L e resistor R em série pode ser transformado para um circuito paralelo de resistor R_1 e indutor L_1 , e através de cálculos simples de resistência série-paralela obtém-se $2005,064\Omega$ e $7,978\mu H$ (figura 3.6).

Figura 3.6 - Primeira transformação de equivalência série-paralela para determinar o comportamento do circuito da sonda.

O próximo passo é transformar o capacitor C_p e o indutor L_1 em um indutor

equivalente L_2 onde resultou em $\frac{0,798 \cdot 10^{-5}}{1 - 0,126 \cdot 10^{10} C_p}$ (em henrzs e C_p está em farad), como

mostra a figura 3.7.

Figura 3.7 - Indutância equivalente da associação paralela entre o indutor L_1 e o capacitor C_p .

Para finalizar, transforma-se o circuito paralelo de L_2 e R_1 para o circuito em série equivalente com L_3 e R_2 formando um circuito RLC em série com C_s ,

$$L_3 = \frac{1 - 0,126 \cdot 10^{10} C_p}{(1 - 126 \cdot C_p) \left(1 + \frac{1}{(20 - 0,252 \cdot 10^{11} C_p)^2} \right)} (H) \quad \text{e} \quad R_2 = \frac{2005,064}{1 + (20 - 0,252 \cdot 10^{11} C_p)^2} (\Omega), \quad \text{como}$$

descrito na figura 3.8.

Figura 3.8 - Segunda transformação de equivalência série-paralela transformando o circuito da sonda equivalente a um circuito RLC.

O circuito RLC é bem conhecido, sabe-se que a impedância na ressonância é igual à resistência no circuito e lembrando que, como mencionado, há maior transferência de potência quando as impedâncias são casadas, se conclui que

$$R_2 = \frac{2005.064}{1 + (20 - 0.252 \cdot 10^{11} C_p)^2} \Omega = 50 \Omega \quad (3.2)$$

, portanto,

$$C_{p1} = 545,6 pF \quad \text{ou} \quad C_{p2} = 1041,9 pF \quad (3.3)$$

e substituindo esses valores na expressão de L_3 obtém:

$$L_{3C_{p1}} = 24,88 \mu H \quad e \quad L_{3C_{p2}} = -24,88 \mu H \quad (3.4)$$

Sabendo também que a frequência de ressonância do circuito RLC é dada pelo inverso da raiz quadrada da capacitância vezes a indutância, então

$$f_0 = 2 MHz = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{L_3 \cdot C_s}} \quad (3.5)$$

e dessa forma para os dois valores de L_3 obtém:

$$C_{s1} = 254,5 pF \quad e \quad C_{s2} = -254,5 pF \quad (3.6)$$

e como C_{2s} é um valor negativo, esse resultado não é plausível fisicamente, e assim, o circuito final é formado por indutor com indutância $L = 7,958 \mu H$ e resistência $R = 5 \Omega$, capacitor paralelo $C_p = 545,6 pF$ e capacitor em série $C_s = 254,5 pF$ (figura 3.9).

Figura 3.9 - Esquema eletrônico final da sonda com os valores dos componentes a serem utilizados.

Para excitar a amostra, o espectrômetro emite uma corrente alterna senoidal $I_0(t)$ à sonda de rf, com frequência ω_0 , durante um curto intervalo de tempo t_p , da ordem de microsegundos. Pela lei de Ampère, supondo um solenóide perfeito, o campo dentro da sonda será:

$$\vec{B}_x = \frac{\mu n}{l} I_0(t) \hat{n} = \frac{\mu n}{l} A_{I_0} \cos(\omega_0 t + \delta) \hat{n} \quad (3.7)$$

onde μ é a permeabilidade magnética do meio, n o número de espiras, l o tamanho do solenóide, A_{I_0} e δ são amplitude e fase da corrente, respectivamente, e $\hat{n}$ é o eixo perpendicular as espiras do solenóide.

Desta forma, o campo $\vec{B}_x$, que pode ser decomposto em dois campos circurlamente polarizados $\vec{B}_1$ e $\vec{B}_2$, como mencionado no capítulo 2 (equação 2.37), é diretamente proporcional a corrente senoidal $I_0(t)$. O campo dentro da bobina será como exemplificado na figura 3.10 (a) e (b). A corrente alterna tem uma potência de centenas de kilowatts gerando um campo $\vec{B}_x$ da ordem de 10-500G. Nota-se que a fase δ da corrente $I_0 = A_{I_0} \cos(\omega_0 t + \delta)$ determina a fase do campo $\vec{B}_x$, ou seja, determina a direção inicial do campo $\vec{B}_1$ no plano $x'y'$, normalmente referido como fase do pulso. O significado da fase do pulso é importante para entender a ciclagem de fase discutida na seção 4.3.

No referencial girante, $\vec{B}_1$ é um campo estático ligado e desligado depois do tempo t_p apresentando-se como um pulso quadro, figura 3.10 (c). Pelo Princípio da Incerteza, um

pulso de rf monocromático $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ de curta duração t_p implica numa pequena incerteza temporal e consequentemente uma vasta gama de frequências em ν_0 , grande incerteza na energia tanto maior quanto mais curto o tempo de duração do pulso ¹⁰. Através da Transformada de Fourier deduz-se que a distribuição de energia corresponde a ter uma distribuição de valores de B_1 é dada pela função:

$$B_1(\nu) = \frac{\sin[\pi(\nu - \nu_0)t_p]}{\pi(\nu - \nu_0)t_p} \quad (3.8)$$

que se anula para $|\nu - \nu_0| = \frac{1}{t_p}$, como é ilustrado na figura 3.11.

Figura 3.10 - (a) e (b) ilustram o campo $\vec{B}_x$ gerado pela sonda de rf no referencial do laboratório. E em (c) é ilustrado o campo $\vec{B}_1$ para o referencial girante, o qual tem o perfil de um pulso quadrado.

Um pulso com $t_p = 10\mu s$ é equivalente à irradiação da amostra com uma gama de frequências da ordem de $10^5 Hz$, ou seja, supondo núcleos de 1H (hidrogênio de massa atômica 1) com $\nu_0 = 2MHz$, os núcleos de 1H fora da frequência central devido a inhomogeneidade de campo $\vec{B}_0$, também serão excitados se as frequências de ressonância estiverem localizadas dentro da faixa de 1,9 à 2,1 MHz.

Figura 3.11 - Distribuição de frequências correspondentes a um pulso de frequência ν_0 e duração t_p .

A detecção do sinal de RMN também é feita pela sonda de rf. Para captar a radiação de resposta da amostra, é utilizado o mesmo solenóide de excitação. Esse sistema com um solenóide possui a desvantagem da medida não poder ser executada imediatamente após a excitação devido ao fato da bobina precisar dissipar a energia do pulso. Esse tempo de espera é chamado, do termo inglês, de *Ring Delay*.

O sistema de detecção é teoricamente o inverso da excitação, ou seja, ocorre que pela Lei de indução de Faraday a magnetização resultante vai induzir, através da variação de fluxo magnético no interior do solenóide, uma força eletromotriz no circuito elétrico:

$$V_{fem} = -\frac{d\Phi_B}{dt} \quad (3.9)$$

onde V_{fem} é a força eletromotriz induzida e $d\Phi_B/dt$ é a variação de fluxo magnético dentro do solenóide.

O fluxo magnético é definido como a quantidade de linhas de campo magnético que atravessam uma determinada área, ou seja,

$$\Phi_B = A.B.\cos\theta \quad (3.10)$$

onde A é área da superfície em questão, B o campo magnético atravessando a superfície e θ o ângulo entre B e a normal da superfície como mostra a figura 3.12 (a).

Portanto, para o sistema do solenóide, a força eletromotriz induzida no circuito dada pela variação da magnetização resultante $\vec{M}$ será

$$V_{fem} = n.\pi.r^2 \frac{d}{dt}(\mu.\vec{M}(t).\hat{n}) = n.\pi.r^2.\mu \frac{dM_T(t)}{dt} \quad (3.11)$$

onde $\pi.r^2$ é a área para cada anel do solenóide e $\mu.\vec{M}(t).\hat{n} = M_T(t)$ é a componente do campo da magnetização resultante na direção normal da bobina (figura 3.12(b)). Desta forma, nota-se que a V_{fem} está relacionada diretamente com a variação da componente transversal da magnetização resultante:

$$V_{fem} \propto \frac{dM_T(t)}{dt} \quad (3.12)$$

O sinal de indução nuclear é da ordem de 10^{-8} volts detectado no enrolamento da bobina.

Figura 3.12 - (a) Definições das variáveis utilizadas na expressão do fluxo magnético. (b) Princípio de detecção do sinal de RMN.

O circuito da sonda com a tensão induzida pela amostra pode ser compreendido como o mostrado na figura 3.13.

Figura 3.13 - Circuito da sonda de rf mais o espectrômetro.

Para a análise da recepção é mais fácil transformar o circuito sonda mais espectrômetro para um do tipo RLC em série, como sugere a figura 3.14. A nova capacitância resultante vai depender da frequência ω da força eletromotriz induzida V_{fem} , mas próximo da ressonância $\omega \approx \omega_0$, os valores da resistência equivalente e da capacitância equivalente é de aproximadamente 5Ω e $794,7pF$, respectivamente. A primeira observação é que a resistência equivalente R_{eq} será sempre aproxima igual à resistência R do solenóide porque as impedâncias dos circuitos sonda e espectrômetro são casadas e consequentemente metade da potência é dissipada na sonda e a outra metade no espectrômetro. Portanto é conveniente definir a resistência total como a soma das duas ($R_T = R + R_{eq}$). A segunda observação é que esse circuito RLC tem frequência de ressonância também em $\omega = \omega_0$:

$$\nu_{ressonância} = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC_{eq}}} \approx 2MHz = \nu_0 \quad (3.13)$$

Figura 3.14 - Transformação do circuito sonda e espectrômetro para um circuito RLC série.

Pelas Leis de Kirchhoff é possível demonstrar que a impedância desse circuito RLC em série é

$$Z = \sqrt{R_T^2 + \left(\frac{1}{\omega C_{eq}} - \omega L \right)^2} \quad (3.14)$$

, logo, a corrente elétrica que flui no circuito é dada por

$$I = \frac{V_{fem}}{Z} = V_{fem} \left[\sqrt{R_T^2 + \left(\frac{1}{\omega C_{eq}} - \omega L \right)^2} \right]^{-1} \quad (3.15)$$

e desta forma pode ser construído o gráfico da corrente em função da frequência que está apresentado na figura 3.15 para 10Ω e para alguns outros valores de R_T .

A partir do gráfico, surge à idéia de um parâmetro de caracterização do circuito RLC, o fator de qualidade Q o qual está ligado à largura de banda $\Delta\omega$ do circuito, que é definida pela faixa de frequências cuja potência é maior ou igual à metade da potência máxima (figura 3.16), que, por sua vez, é a potência dissipada na frequência de ressonância. É facilmente demonstrado que

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} = \frac{X_L}{R_T} \approx \frac{X_L}{2R} \quad (3.16)$$

onde X_L é reatância do indutor na ressonância e R a resistência do solenóide. Em outras palavras, define a faixa de frequência emitida pelos spins que é observada.

Figura 3.15 - Corrente elétrica no circuito RLC em função da frequência do gerador.

Quanto maior o fator de qualidade Q , maior é a corrente no circuito e consequentemente maior o sinal de resposta dos spins. Mas é importante notar que para alguns casos não é bom um fator Q muito alto pelo fato da banda $\Delta\omega$ ser estreita. Por exemplo, para o caso de um magneto com baixa homogeneidade de campo magnético $\vec{B}_0$ e $\omega_0 \approx 2\text{MHz}$ serão perdidas informações dos vários spins que estiverem com frequência ligeiramente diferente da ressonância.

Figura 3.16 - Largura de banda $\Delta\omega$ do circuito RLC, que é definida pela faixa de frequências cuja potência é maior ou igual à metade da potência máxima.

Então, para finalizar o raciocínio, o pré-amplificador capta metade da potência do sinal induzido pelos spins, dá um ganho a esse sinal que é adquirido pelo detector do espectrômetro e assim os dados são adquiridos e armazenados.

3.3 O Espectrômetro

Hoje em dia há diversos modelos de espectrômetro de RMN com diversas características e empresas. Dessa forma, não é viável nesse texto a descrição dos vários modelos existentes. Será discutido apenas o utilizado nesse trabalho.

O espectrômetro em questão é o console Discovery da empresa Tecmag, que permite ressonância simples operando na faixa de 0,1 a 600 MHz.

Resumidamente, como discutida por Braz²⁸, o espectrômetro é composto por quatro partes principais: sintetizador, transmissor, receptor e chaveador.

O sintetizador de rf é o elemento responsável pela síntese de tensão alternada de baixa amplitude, aproximadamente 2 volts de pico a pico e com frequência no intervalo de MHz a GHz, e de forma “infinita” no tempo. A síntese dessa tensão pode ser compreendida como o conjunto de operações, a partir de uma frequência base de 10 MHz proveniente de um oscilador com alta estabilidade, que são capazes de produzir as frequências e as fases necessárias ao experimento com grande estabilidade.

O transmissor é responsável pela modulação e amplificação da tensão do sintetizador, selecionando a fase e o tempo de duração do pulso de rf.

Quando se utiliza apenas uma sonda de rf tanto para excitação e recepção, devido ao fato de serem circuitos diferentes, é necessário colocar um dispositivo para que os sinais propaguem somente pelo circuito pertinente, pois os pulsos de rf têm potência da ordem de 100 watts enquanto o sinal de RMN tem potência de 1 nanowatt. Para isto, existe o circuito chaveador que interliga transmissor, receptor e sonda, como mostra a figura 3.17.

Figura 3.17 - Diagrama de blocos do espectrômetro de onda pulsada.

O circuito chaveador do espectrômetro utilizado nesse trabalho, como ilustrado na figura 3.18, é composto por diodos cruzados e um cabo de impedância de 50 ohms e comprimento $\lambda/4$, no qual λ é o comprimento da onda de rf.

Figura 3.18 - Diagrama do circuito chaveador e receptor.

O cabo $\lambda/4$ funciona como um transformador de impedâncias, logo:

$$Z_0 = \sqrt{Z_A \cdot Z_B} \quad (3.17)$$

Na equação 3.17, Z_0 , Z_A e Z_B são, respectivamente, a impedância característica do cabo $\lambda/4$ e a impedância dos pontos A e B do chaveador (figura 3.18). No momento da transmissão, os diodos cruzados passam a conduzir, comportando-se como um curto-circuito. Assim $Z_B = 0$ e $Z_0 = 50\Omega$, logo Z_A é extremamente elevada isolando eletricamente o receptor do conjunto.

Na recepção os sinais têm baixa amplitude e não são suficientes para os diodos cruzados conduzirem, assim o cabo $\lambda/4$ será como um condutor normal e, então, tem-se apenas sinal vindo da sonda e chegando ao receptor.

O receptor utiliza a técnica de detecção em fase e quadratura. Ele é composto de um pré-amplificador para amplificar o sinal vindo da sonda e por um divisor de tensão que separa em duas componentes de mesma fase. Um circuito misturador compreendido basicamente como um multiplicador analógico de sinais é utilizado para se obter a soma e a subtração de frequências do sinal e dos sinais de referência vindo do sintetizador, um defasado de 90° e outro com mesma fase. A partir desses misturadores é realizada a soma obtendo duas componentes com frequências ω_+ e $\Delta\omega$, uma soma com a mesma fase que a original e outra defasadas de 90° como exemplificado na figura 3.18. Coloca-se um filtro passa-baixas para seleccionar apenas $\Delta\omega$ porque se trata de uma menor frequência e mais fácil de ser digitalizada. Por fim, o sinal em fase e quadratura é digitalizado e transmitido ao computador.

3.3.1 Detecção em Fase e Quadratura

A detecção em fase e quadratura é muito útil para eliminação de artefatos indesejáveis no sinal adquirido. O FID do vetor magnetização descreve uma espiral no plano $x'y'$ e somente em uma das componentes, x' ou y' , comporta-se como seno ou cosseno²⁷,

como mostra a figura 3.19. Como o detector é capaz de adquirir apenas uma componente, o sinal será da seguinte forma:

$$s(t) = a(t) \cdot \cos[\omega_0 t + \theta] \quad (3.18)$$

em que $a(t) = e^{-t/T_2}$ é a amplitude do sinal variável no tempo, θ a fase do sinal e ω_0 a frequência da portadora.

Figura 3.19 - Comportamento do FID nos planos.

A parte real da transformada de Fourier desse sinal, figura 3.20(b), são lorentzianas no domínio de frequências centradas em ω_0 e $-\omega_0$:

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot e^{-i \cdot \omega \cdot t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t/T_2} \cdot \cos(\omega_0 t) \cdot e^{-i \cdot \omega \cdot t} dt \quad (3.19)$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{T_2}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2} + i \frac{T_2^2 (\omega - \omega_0)}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2} + \frac{T_2}{1 + T_2^2 (\omega + \omega_0)^2} + i \frac{T_2^2 (\omega + \omega_0)}{1 + T_2^2 (\omega + \omega_0)^2} \right]$$

Mas como mencionado, detecção é feita em fase e quadratura. Assim, o sinal adquire a seguinte forma:

$$s(t) = s_F(t) \cos(\omega_0 t) - s_Q(t) \sin(\omega_0 t) \quad (3.20)$$

onde $s_F(t) = a(t) \cdot \cos \theta$ é a componente em fase e $s_Q(t) = a(t) \cdot \sin \theta$ é a componente em quadratura.

Figura 3.20 - Representação do FID obtido e sua TF para (a) frequência zero, (b) fora da frequência de ressonância e (c) na detecção em fase e quadratura.

Logo, o sinal $s(t)$ pode ser representado pela envolvente complexa

$$\tilde{s}(t) = s_F(t) - s_Q(t) \cdot i \quad (3.21)$$

onde i é o número imaginário.

O sinal pode ser definido por

$$s_A(t) = \tilde{s}(t) \cdot e^{i\omega_0 t} \quad (3.22)$$

sendo que sua parte real é igual ao sinal $s(t)$:

$$s(t) = \text{Re}[s_A(t)] = \text{Re}[\tilde{s}(t) \cdot e^{i\omega_0 t}] \quad (3.23)$$

A vantagem desse método é que a TF dessa função será apenas uma lorentziana centrada em ω_0 , figura 3.20(c), eliminando a duplicação dos picos ficando mais fácil a leitura do espectro. Nota-se também que há um aumento líquido de $\sqrt{2}$ na relação sinal/ruído (S/R) ²⁷ pelo fato da parte relacionada ao sinal ser correlacionada tendo seu valor duplicado, enquanto que o ruído não é correlacionado e assim tem seu sinal apenas acrescido de $\sqrt{2}$ pela quadratura.

3.3.2 Software do Espectrômetro

O console Discovery (Tecmag) é controlado pelo computador pessoal (PC), que possui sistema operacional (Windows®, Microsoft) necessários para a execução do software de controle do espectrômetro, o NTNMR. Sua parte gráfica pode ser observada nas figuras 3.21 e 3.22. Através desse software é possível programar toda a sequência de pulsos do experimento, como exemplificado na figura 3.21.

Figura 3.21 - Interface gráfica do software NTNMR (tecmag) com a janela de programação de pulsos em destaque.

Também, no software, é observado o sinal digitalizado vindo do receptor. Na figura 3.22 destaca-se o sinal onde em vermelho é a componente em fase (real), o verde (imaginário) a quadratura e o azul o módulo. No painel de controle são definidos vários parâmetros do experimento como, por exemplo, número de médias, frequência de ressonância e filtros. Vale lembrar também que o programa faz a Transformada de Fourier (TF) que se encontra na barra de ferramentas.

Figura 3.22 - Interface gráfica do software NTNMR (tecmag) com a janela do sinal de RMN digitalizado em destaque.

Para algumas análises específicas o tratamento do sinal é realizado em outros programas através do arquivo exportado pelo NTNMR em formato txt, como mostra a figura 3.23. São exportados os valores da componente real, imaginária e tempo (ou frequência no caso de executar a TF).

A partir desse ponto é necessário voltar à teoria básica de RMN para analisar os motivos físicos efetivos que causam a relaxação, e esta é apresentada no capítulo a seguir.

Data Point Listing of File C:\Documents and Settings\Lab1\Desktop
 Starting Point: 1 Ending Point: 15000

Real	Imag	usec
17580.943	-753.752	60
17869.242	-1952.702	220
17935.334	208.872 380	
17547.676	-2192.484	540
17468.385	-275.216	700
17344.262	-1766.428	860
17416.08	-942.115	1020
17408.006	-1169.086	1180
17341.863	-1374.984	1340
17462.6 -550.547		1500
17892.27	-1146.951	1660
17581.717	-833.904	1820
17622.566	-1030.272	1980
17459.131	-1330.022	2140
17271.93	-864.696	2300
17169.236	-1086.468	2460
17275.211	-1071.196	2620
17319.088	-1203.98	2780
17559.332	-890.463	2940
17329.254	-1028.192	3100
17319.834	-1061.557	3260
17377.279	-1071.245	3420
17207.125	-919.706	3580
17097.721	-1237.41	3740
17109.451	-927.761	3900
17179.555	-979.447	4060
17524.711	-1355.164	4220

Figura 3.23 - Arquivo txt exportado pelo NTNMR para o sinal de RMN digitalizado.

4. Relaxação de Spins Nucleares

Em 1946, Bloch observa e discute que a magnetização resultante deslocada de sua posição de equilíbrio, devido a agitações térmicas, tende a voltar ao seu estado inicial¹⁸. Para isso ocorrem dois efeitos simultâneos e distintos de relaxação: um denominado relaxação transversal, o qual desaparece com a componente transversal da magnetização, e outro chamado relaxação longitudinal que é responsável pelo reaparecimento da magnetização no eixo longitudinal ao campo estático.

As agitações térmicas dos spins causam flutuações de campo magnético e energia suficientes para causar perda de coerência das fases dos estados dos núcleos e também transições de níveis.

Bloch também propõe que a magnetização transversal e longitudinal tente a voltar ao seu estado de equilíbrio, respectivamente, de forma exponencial. Ou seja, em um sistema de coordenadas girante após um pulso de $\pi/2$, a magnetização longitudinal e transversal ao campo são, respectivamente, descritas pelas expressões:

$$M_z = M_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (4.1)$$

$$M_{x'y'} = M_0 \cdot e^{-t/T_2} \quad (4.2)$$

onde T_1 e T_2 são os tempos característico das exponenciais. Essas curvas de relaxação estão ilustradas na figura 4.1.

Figura 4.1 - Relaxação exponencial da magnetização após um pulso de $\pi/2$.

As funções de relaxação consideradas por Bloch são funções exponenciais simples e não são válidas para todas as circunstâncias. A equação vale para descrever a evolução temporal dum sistema de spins com dois níveis, sujeito a campos externos e acoplado a um único mecanismo de relaxação, como o caso de um único conjunto de núcleos idênticos de spin $I = \frac{1}{2}$.

4.1 Relaxação em Amostras Líquidas - Modelo BPP

Devido às interações dos spins a magnetização resultante, após sofrer uma perturbação, tende a voltar a seu estado de equilíbrio térmico. O modelo de relaxação básico que ocorre em meios líquidos isotrópicos foi proposto em 1948 por Bloembergen, Purcell e Pound, e assim, recebeu o nome de modelo BPP¹³.

Para compreender como a magnetização relaxa é necessário introduzir as interações entre os núcleos. A mais importante para relaxação no caso de núcleos de spin $\frac{1}{2}$ é a interação dipolar magnética. O campo produzido por um dipolo magnético no ponto $\vec{r}_k$, como mostra a figura 4.2 (a), deduzida do eletromagnetismo, é dado por

$$\vec{B}_d(\vec{r}_{kj}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[-\frac{\vec{\mu}_k}{|\vec{r}_{kj}|^3} + \frac{3(\vec{\mu}_k \cdot \vec{r}_{kj})\vec{r}_{kj}}{|\vec{r}_{kj}|^5} \right] = \frac{\mu_0 \gamma \hbar}{4\pi} \left[-\frac{\vec{m}_k}{|\vec{r}_{kj}|^3} + \frac{3(\vec{m}_k \cdot \vec{r}_{kj})\vec{r}_{kj}}{|\vec{r}_{kj}|^5} \right] \quad (4.3)$$

onde μ_0 é permeabilidade magnética do meio, $\vec{\mu}_k$ é o dipolo magnético do núcleo k e $\vec{m}_k$ é a direção do dipolo, o versor do spin k .

O spin j no ponto $\vec{r}_{kj}$ sofre efeitos do campo produzido pelos N spins k 's, ou seja, o núcleo j terá uma perturbação nos seus estados e seu Hamiltoniano será dado por:

$$H_j = H_0 + H_d(t) = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{B}_0 - \vec{\mu}_j \cdot \sum_{k=1}^N \vec{B}_d(\vec{r}_{kj}(t)) \quad (4.4)$$

$$H_j = -\gamma \hbar B_0 \hat{I}_{jz} - \gamma \hbar \sum_{k=1}^N \vec{B}_d(\vec{r}_{kj}(t)) \cdot \vec{I}_j \quad (4.5)$$

Desta forma, o Hamiltoniano da perturbação dipolar para o spin j adquire a seguinte forma:

$$H_d(t) = -\frac{\gamma^2 \hbar^2 \mu_0}{4\pi} \sum_{k=1}^N \left[-\frac{\hat{I}_j \cdot \vec{m}_k}{|\vec{r}_{kj}(t)|^3} + \frac{3(\vec{m}_k \cdot \vec{r}_{kj}(t))(\hat{I}_j \cdot \vec{r}_{kj}(t))}{|\vec{r}_{kj}(t)|^5} \right] \quad (4.6)$$

Figura 4.2 - (a) Linhas de campo magnético produzidas por um dipolo magnético. (b) Definições geométricas do campo magnético de dipolo do spin k no spin j .

Abrindo os produtos da equação 4.6:

$$H_d(t) = \frac{\gamma^2 \hbar^2 \mu_0}{4\pi} \sum_{k=1}^N \frac{1}{r_{kj}(t)^3} [\hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \hat{D} + \hat{E} + \hat{F}] \quad (4.7)$$

onde $r_{kj}(t) = |\vec{r}_{kj}(t)|$ e

$$\hat{A} = -\hat{I}_{jz} m_{kz} (3 \cos^2 \theta_{kj}(t) - 1) \quad (4.8)$$

$$\hat{B} = \frac{1}{4} (\hat{I}_{j+} m_{k-} + \hat{I}_{j-} m_{k+}) (3 \cos^2 \theta_{kj}(t) - 1) \quad (4.9)$$

$$\hat{C} = -\frac{3}{2}(\hat{I}_{jz}m_{k+} + \hat{I}_{j+}m_{kz})\sin\theta_{kj}(t)\cos\theta_{kj}(t)e^{-i\phi_{kj}(t)} \quad (4.10)$$

$$\hat{D} = -\frac{3}{2}(\hat{I}_{jz}m_{k-} + \hat{I}_{j-}m_{kz})\sin\theta_{kj}(t)\cos\theta_{kj}(t)e^{i\phi_{kj}(t)} \quad (4.11)$$

$$\hat{E} = -\frac{3}{4}\hat{I}_{j+}m_{k+}\sin^2\theta_{kj}(t)e^{-2i\phi_{kj}(t)} \quad (4.12)$$

$$\hat{F} = -\frac{3}{4}\hat{I}_{j-}m_{k-}\sin^2\theta_{kj}(t)e^{2i\phi_{kj}(t)} \quad (4.13)$$

em que $m_{k+} = (m_{kx} + i.m_{ky})/2$ e $m_{k-} = (m_{kx} - i.m_{ky})/2$, e m_{kx} , m_{ky} e m_{kz} são as direções do momento angular do spin k na direção $\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$, respectivamente.

A partir dessas expressões nota-se que $\hat{A}$, $\hat{C}$ e $\hat{D}$ possuem o operador $\hat{I}_{jz}$ que é responsável por mudanças dos coeficientes a_1 e a_2 de cada núcleo sem alterar a energia do sistema (equação 2.28), mas interferindo no somatório das equações 2.32 e 2.33 e, desta forma, influenciando apenas na relaxação transversal, T_2 . Por outro lado, $\hat{B}$, $\hat{C}$, $\hat{D}$, $\hat{E}$ e $\hat{F}$ contém os operadores $\hat{I}_{j+}$ e $\hat{I}_{j-}$ que fazem transições de estado mexendo tanto na fase como na energia sendo responsáveis pelos dois processos de relaxação T_1 e T_2 .

Da teoria de perturbação dependente do tempo ²⁰, os coeficientes de amplitude dependente do tempo do estado $|f\rangle$, $a_f(t)$, é dado pela seguinte expressão:

$$a_f(t) - a_f(0) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \int_0^t a_n(t') H_d^{fn}(t') e^{i\omega_{fn}t'} dt' \quad (4.14)$$

onde $a_f(0)$ é o coeficiente no estado inicial do estado $|f\rangle$, $a_n(t')$ é o coeficiente do estado n dependente do tempo, $\hbar\omega_{fn} = E_f - E_n$, $H_d^{fn}(t) = \langle f | H_d(t) | n \rangle$ e a soma é feita sobre todos os n 's estados possíveis.

Para um potencial de perturbação fraco como é o caso em questão, $\gamma^2\hbar^2\mu_0 \ll 4\pi\gamma.B_0$, tratando de spin $\frac{1}{2}$ que possui apenas dois possíveis estados, $|+\rangle$ e $|-\rangle$,

podem ser feita algumas aproximações na expressão 4.14, já que $a_-(t) \approx a_-(0) \approx \sqrt{2}/2$ e também $a_+(t) \approx a_+(0) \approx \sqrt{2}/2$:

$$a_+(t) - \frac{\sqrt{2}}{2} \approx \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \frac{\sqrt{2}}{2} H_d^{+-}(t') e^{-i\omega_0 t'} dt' \quad (4.15)$$

Portanto, a probabilidade de transição P do estado $|-\rangle$ para o estado $|+\rangle$ é dada por:

$$P_{- \rightarrow +} = |a_+(t)|^2 = \left| \frac{\sqrt{2}}{2i\hbar} \int_0^t H_d^{+-}(t') e^{-i\omega_0 t'} dt' + \frac{\sqrt{2}}{2} \right|^2 \quad (4.16)$$

Será discutido a seguir que a integral da equação 4.16 será sempre um valor real e, consequentemente, a taxa de probabilidade de transição, W será:

$$W_{- \rightarrow +} = \frac{d}{dt} P_{- \rightarrow +} = \frac{d}{dt} \left(\left| \frac{\sqrt{2}}{2i\hbar} \int_0^t H_d^{+-}(t') e^{-i\omega_0 t'} dt' \right|^2 + \left| \frac{\sqrt{2}}{2} \right|^2 \right) = \frac{1}{2\hbar^2} \frac{d}{dt} \left| \int_0^t H_d^{+-}(t') e^{-i\omega_0 t'} dt' \right|^2 \quad (4.17)$$

$H_d^{+-}(t') = \langle + | H_d(t') | - \rangle$ não será nulo apenas para $\hat{B}$, $\hat{C}$ e $\hat{E}$:

$$W_{- \rightarrow +} = \frac{\gamma^4 \hbar^2 \mu_0^2}{32\pi^2} \left| \langle + | \hat{I}_{j+} | - \rangle \right|^2 \sum_{k=1}^N \frac{d}{dt} \left| \int_0^t \frac{1}{r_{kj}(t)^3} \left(m_{kz} (3 \cos^2 \theta_{kj}(t) - 1) - \frac{3}{2} m_{kz} \sin \theta_{kj}(t) \cos \theta_{kj}(t) e^{-i\phi_{kj}(t)} - \frac{3}{4} m_{k+} \sin^2 \theta_{kj}(t) e^{-2i\phi_{kj}(t)} \right) e^{-i\omega_0 t'} dt' \right|^2 \quad (4.18)$$

onde $\left| \langle + | \hat{I}_{j+} | - \rangle \right| = 1$.

A integral da equação 4.18 pode ser resolvida da seguinte forma:

$$W_{\rightarrow+} = \frac{\gamma^4 \hbar^2 \mu_0^2}{32\pi^2} \sum_{k=1}^N \frac{d}{dt} \int_0^t \Gamma_{ky}(t') e^{-i\omega_0 t'} dt' \int_0^t \Gamma_{ky}^*(t') e^{i\omega_0 t'} dt' \quad (4.19)$$

$$W_{\rightarrow+} = \frac{\gamma^4 \hbar^2 \mu_0^2}{32\pi^2} \sum_{k=1}^N \frac{d}{dt} \int_0^t \int_0^t \Gamma_{ky}(t') \Gamma_{ky}^*(t'') e^{-i\omega_0(t'-t'')} dt' dt'' \quad (4.20)$$

$$W_{\rightarrow+} = \frac{\gamma^4 \hbar^2 \mu_0^2}{32\pi^2} \sum_{k=1}^N \frac{d}{dt} \int_0^t \int_{-t'}^{t-t'} \Gamma_{ky}(t') \Gamma_{ky}^*(t'+\tau) e^{i\omega_0 \tau} d\tau dt' \quad (4.21)$$

onde $\tau = t'' - t'$ e y está representando que Γ é função de r , θ e ϕ .

Agora é importante analisar o significado da integral da equação 4.21. Primeiramente, observa-se que $\Gamma_{ky}(t')$ está relacionado com o movimento dos spins k 's e j e desta forma definirá o campo $\vec{B}_d$ que o núcleo j está sujeito. Embora $\vec{B}_d$ difira para cada próton e cada valor de t' , tendo sua média nula como exemplifica a figura 4.3 (a), a média quadrada de $\vec{B}_d$ não é nula e possui em média o mesmo valor para cada núcleo, figura 4.3 (b) ²⁹.

Figura 4.3 - (a) Flutuação de uma componente do campo $\vec{B}_d$ no spin j_1 e no spin j_2 as quais possuem média nula. (b) Flutuação do quadrado de $\vec{B}_d$ a qual possui média diferente de zero.

A expressão $\Gamma_{ky}(t')\Gamma_{ky}^*(t'+\tau)$ é chamada de função de autocorrelação, a qual indica o quanto o processo é correlacionado com ele próprio em dois instantes de tempo

diferentes, ou seja, o quão flutua o campo $\vec{B}_d$. A média da função de autocorrelação para tempos muito longos é independente do tempo ³⁰:

$$\left\langle \Gamma_{ky}(t') \Gamma_{ky}^*(t'+\tau) \right\rangle_{Média} = G(\tau) \quad (4.22)$$

O movimento dos spins $k's$ e j são governados pelo movimento browniano, ou seja, é regido por uma lei de probabilidade. A função $y(t)$ da posição do núcleo será uma função aleatória sujeita a probabilidade $\rho(y,t)$:

$$\langle y(t) \rangle_{Média} = \int \rho(y,t) dy \quad (4.23)$$

e $\Gamma_{ky}(t)$ que é função da posição $y(t)$ será dada por

$$\langle \Gamma_{ky}(t) \rangle_{Média} = \int \Gamma_{ky}(y) \rho(y,t) dy \quad (4.24)$$

Portanto, a média da função de autocorreção para $\Gamma_{ky}(t)$, para os tempos t_1 e t_2 assumindo que $\rho(y_1, t_1; y_2, t_2)$ é a probabilidade de y resultar y_1 no instante t_1 e y_2 em t_2 , será ²²:

$$G(t_1, t_2) = \left\langle \Gamma_{ky}(t_1) \Gamma_{ky}^*(t_2) \right\rangle_{Média} = \iint \rho(y_1, t_1; y_2, t_2) \Gamma_{ky}(y_1) \Gamma_{ky}^*(y_2) dy_1 dy_2 \quad (4.25)$$

A probabilidade $\rho(y_1, t_1; y_2, t_2)$ pode ser reescrita como

$$\rho(y_1, t_1; y_2, t_2) = P(y_1, t_1; y_2, t_2) \rho(y_1, t_1) \quad (4.26)$$

onde $P(y_1, t_1; y_2, t_2)$ tem significado ligeiramente diferente o qual é a probabilidade de resultar y_2 no instante t_2 após ocorrido y_1 em t_1 e $\rho(y_1, t_1)$ é a probabilidade de ocorrer y_1 em t_1 . Assim, sendo $t_2 - t_1 = \tau$ a equação 4.25 adquire a seguinte forma:

$$G(\tau) = \int \int \rho(y_1) P(y_1, y_2, \tau) \Gamma_{ky}(y_1) \Gamma_{ky}^*(y_2) dy_1 dy_2 \quad (4.27)$$

E essa será a equação utilizada para calcular a média da função de autocorrelação.

A função de autocorrelação possui algumas propriedades interessante ³⁰:

1. $G(0)$ é o valor quadrático médio de $\Gamma_{ky}(t')$;
2. $G(\tau)$ é uma função par de τ ;
3. $|G(\tau)| \leq G(0)$ para todo o τ ;
4. $G(\tau)$ tende a zero quando $\tau \rightarrow \infty$ para um processo ergódico;
5. A transformada de Fourier de $G(\tau)$ é real, simétrica e não negativa.

A partir dessas propriedades a expressão 4.21 pode ser reescrita como:

$$W_{\rightarrow+} = \frac{\gamma^4 \hbar^2 \mu_0^2}{32\pi^2} \frac{d}{dt} \int_0^t \int_{-t'}^{t-t'} G(\tau) e^{i\omega_0 \tau} d\tau dt' \quad (4.28)$$

$$W_{\rightarrow+} = \frac{\gamma^4 \hbar^2 \mu_0^2}{32\pi^2} \int_{-t}^t G(\tau) e^{i\omega_0 \tau} d\tau \quad (4.29)$$

onde para tempos muitos longo, $t \rightarrow \infty$:

$$W_{\rightarrow+} = \frac{\gamma^4 \hbar^2 \mu_0^2}{32\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) e^{i\omega_0 \tau} d\tau \quad (4.30)$$

Assim, defini-se a densidade espectral como a transformada de Fourier:

$$J(\omega_0) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) e^{i\omega_0 \tau} d\tau \quad (4.31)$$

E desta forma, obtêm-se a interpretação final da integral da equação 4.21. Ela representa o espectro de frequências de oscilação do campo $\vec{B}_d$, e consequentemente, como apenas

campos em ressonância com os spins são capazes de fazer transição de nível, define a eficiência dos campos $\vec{B}_d$ para relaxação.

Um campo que flutua na faixa de frequência de ressonância dos spins, ω_0 , é mais eficiente para relaxar a magnetização resultante, como mostra a densidade espectral $J(\omega_0)$ da figura 4.4 (a), do que um campo $\vec{B}_d$ que flutua com frequência fora da faixa de ω_0 , como exemplificado na figura 4.4 (b) para uma frequência maior.

Figura 4.4 - Densidade espectral para: (a) Flutuações com frequência próxima a ω_0 e (b) Flutuação com frequência muito maior que ω_0 .

Agora é necessário introduzir quais são os movimentos dos prótons da molécula de água para determinar as densidades espectrais.

Primeiramente é considerado apenas o vizinho mais próximo de j que é o outro próton k da mesma molécula de água. As vibrações moleculares podem ser desprezadas porque tem altas frequências e são de baixas amplitudes. Assim, trata-se a molécula como sendo rígida com a distância interprótons igual a b e o movimento possível é apenas o movimento de rotação dos núcleos, figura 4.5 (a).

O campo magnético $\vec{B}_d$ que o spin j irá sofrer pode ser tratado apenas considerando o núcleo k sem movimento de rotação fixo no centro de uma esfera e apenas o spin j transladando através da superfície da mesma, como sugere a figura 4.5 (b),

resultando o mesmo campo $\vec{B}_d$ observado por j no caso dos dois spins estarem rotacionando.

Figura 4.5 - Equivalências no tratamento do movimento de rotações das moléculas para um movimento de translação rotacional. (a) Movimentos rotacionais das moléculas. (b) Movimento browniano rotacional de um spin em relação a outro.

Esse movimento corresponde ao movimento browniano de Debye ou rotacional. Dessa teoria, a probabilidade $P(\Omega, \Omega_0, t)$ de que o núcleo esteja em $\Omega(\theta, \phi)$ no tempo t após ter partido de $\Omega_0(\theta_0, \phi_0)$, $P(\Omega, \Omega_0, 0) = (4\pi)^{-1} \delta(\Omega - \Omega_0)$, como mostra a figura 4.5 (b), é governada pela equação de difusão³¹:

$$\frac{1}{D'} \frac{\partial P(\Omega, \Omega_0, t)}{\partial t} = \vec{\nabla}^2 P(\Omega, \Omega_0, t) \quad (4.32)$$

onde D' é a constante de difusão esférica ou rotacional e $\vec{\nabla}^2$ é o laplaciano em coordenadas esféricas. A solução geral desta equação é uma expansão em função dos harmônicos esféricos normalizados, $Y_{lm}(\Omega)$:

$$P(\Omega, \Omega_0, t) = \sum_{l,m} Y_{lm}^*(\Omega_0) Y_{lm}(\Omega) e^{-D' l(l+1)t} \quad (4.33)$$

Logo, utilizando a equação 4.27 determina-se a média da função de autocorrelação para o campo $\vec{B}_d$:

$$G(\tau) = \frac{1}{4\pi.b^6} \int \int \Gamma^*(\Omega) \Gamma(\Omega_0) \rho(\Omega_0) \sum_{l,m} Y_{lm}^*(\Omega_0) Y_{lm}(\Omega) e^{-\frac{|\tau|}{\tau_c}} d\Omega_0 d\Omega \quad (4.34)$$

$$G(\tau) = \frac{1}{4\pi.b^6} \left[\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{-\frac{|\tau|}{\tau_c}} \Gamma^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) \sin \theta . d\theta . d\phi \right]^2 \quad (4.35)$$

onde $\tau_c = [l(l+1)D']^{-1}$ é chamado de tempo de correlação e $\rho(\Omega_0) = (4\pi)^{-1}$.

Resolvendo as integrais¹³,

$$F_0 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{|\tau|}{\tau_c}} e^{i\omega_0\tau} d\tau = \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \quad (4.36)$$

$$F_1 = \frac{1}{4\pi.b^6} \left[\int_0^{2\pi} \int_0^\pi (3\cos^2 \theta_{kj} - 1) \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \sin \theta . d\theta . d\phi \right]^2 = \frac{4}{5b^6} \quad (4.37)$$

$$F_2 = \frac{1}{4\pi.b^6} \left[\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{3}{2} \sin^2 \theta \cos^2 \theta \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta . d\theta . d\phi \right]^2 = \frac{3}{10b^6} \quad (4.38)$$

$$F_3 = \frac{1}{4\pi.b^6} \left[\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{3}{4} \sin^4 \theta \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta . d\theta . d\phi \right]^2 = \frac{3}{10b^6} \quad (4.39)$$

, a partir delas e observando que $|\langle +|\hat{I}_{j+}|- \rangle|^2 = 1$, $|\langle -|\hat{I}_{j-}|+ \rangle|^2 = 1$, $|\langle \pm|\hat{I}_{jz}|\pm \rangle|^2 = 1/4$ e qualquer outra combinação é nula, determina-se as densidades espectrais fornecidas pelo próton da mesma molécula:

$$\hat{I}_{jz} \rightarrow J(0) = \left(\frac{1}{4} F_1 + \frac{1}{2} F_2 \right) F_0(0) = \frac{7}{20} 2\tau_c \quad (4.40)$$

$$\hat{I}_{j\pm} \rightarrow J(\pm\omega_0) = \left(\frac{1}{16} F_1 + F_2 + F_3 \right) F_0(\pm\omega_0) = \frac{13}{20} \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \quad (4.41)$$

Logo, as taxas de probabilidades de transição serão:

$$W_{\begin{smallmatrix} + \rightarrow + \\ - \rightarrow - \end{smallmatrix}} = W_0 = \frac{7}{20} \frac{\mu_0^2}{16\pi^2} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{b^6} \tau_c \quad (4.42)$$

$$W_{\begin{smallmatrix} - \rightarrow + \\ + \rightarrow - \end{smallmatrix}} = W_{\pm\omega_0} = \frac{13}{20} \frac{\mu_0^2}{16\pi^2} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{b^6} \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \quad (4.43)$$

Na faixa de frequência que a RMN trabalha não se observa o decaimento espontâneo proposto por Einstein. Portanto, para definir a taxa de relaxação longitudinal é necessário ponderar as taxas de probabilidade de transição. No equilíbrio térmico, como as populações de cada nível se mantêm constante, equação 2.36, têm-se:

$$N_+ W_{+\rightarrow-} = N_- W_{-\rightarrow+} \quad (4.44)$$

$$\frac{N_+}{N_-} = \frac{W_{-\rightarrow+}}{W_{+\rightarrow-}} = e^{\hbar B_0 / kT} \quad (4.45)$$

E assim pondera-se com os apropriados fatores de Boltzmann:

$$W_{+\rightarrow-} = W_{\pm\omega_0} e^{-\frac{\gamma B_0 \hbar}{2kT}} \approx W_{\pm\omega_0} \left(1 - \frac{\gamma B_0 \hbar}{2kT} \right) \quad (4.46)$$

$$W_{-\rightarrow+} = W_{\pm\omega_0} e^{+\frac{\gamma B_0 \hbar}{2kT}} \approx W_{\pm\omega_0} \left(1 + \frac{\gamma B_0 \hbar}{2kT} \right) \quad (4.47)$$

A variação no tempo para a diferença das populações é:

$$\frac{dn}{dt} = 2(N_- W_{-\rightarrow+} - N_+ W_{+\rightarrow-}) = (N - n)W_{-\rightarrow+} - (N + n)W_{+\rightarrow-} \quad (4.48)$$

onde $N = N_+ + N_-$ é o número total de núcleos e $n = N_+ - N_-$ a diferença de população dos estados $|+\rangle$ e $|-\rangle$.

Sabendo que $n \ll N$ e a diferença no equilíbrio térmico é $n_0 = N\gamma\hbar B_0 / 2kT$, a equação 4.48 resulta em

$$\frac{dn}{dt} = 2W_{\pm\omega_0} (n_0 - n) \quad (4.49)$$

uma equação diferencial ordinária cuja solução é

$$n(t) = n_0 (1 - e^{-2W_{\pm\omega_0} t}) \quad (4.50)$$

que corresponde a equação de Bloch para a magnetização longitudinal, equação 4.1, e portanto,

$$\frac{1}{T_1} = 2W_{\pm\omega_0} = \frac{13}{10} \frac{\mu_0^2}{16\pi^2} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{b^6} \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \quad (4.51)$$

Considerando os núcleos como esferas de raio a embutidas em um líquido de viscosidade η , o tempo de correlação será dado por ³¹:

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT} \quad (4.52)$$

onde k é constante de Boltzmann e T a temperatura da amostra. Por essa expressão é possível observar a dependência da relaxação com a temperatura.

O gráfico da figura 4.6 tem o mesmo formato tanto para τ_c como para T . Nota-se que a relaxação é mais eficiente, T_1 é mínimo, quando $\omega_0 \tau_c = 1$, ou seja, quando a frequência de oscilação dos campos $\vec{B}_d$ estão na faixa da frequência de Larmor. Fora dessa faixa para frequências maiores e menores a relaxação é menos eficiente possuindo T_1 mais longos.

Figura 4.6 - Variação de T_1 com τ_c .

No caso da água à temperatura ambiente os valores típicos são: $\gamma_{1H} = 26,752 \cdot 10^7 \text{ rad.s}^{-1} \text{T}^{-1}$, $b = 1,58 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $\tau_c = 0,35 \cdot 10^{-11} \text{ s}$, ω_0 é da ordem de centenas de MHz e logo $\omega_0 \tau_c \ll 1$. Substituindo esses valores na equação 4.51, tem-se a taxa de relaxação dado pelo próton parceiro da mesma molécula:

$$T_1^{-1}(\text{parceiro}) \approx 0,17 \text{ s}^{-1} \quad (4.53)$$

Para encontrar a taxa de relaxação transversal define-se a taxa $(T_2')^{-1}$, taxa para frequência nula, densidade espectral $J(0)$:

$$\frac{1}{T_2'} = W_{\rightarrow\rightarrow} + W_{\leftarrow\leftarrow} = 2W_0 = \frac{7}{10} \frac{\mu_0^2}{16\pi^2} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{b^6} \tau_c = 0,09 \text{ s}^{-1} \quad (4.54)$$

E, conseqüentemente, como todos os termos do Hamiltoniano dipolar são responsáveis pela relaxação transversal, a taxa total será:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{T_1} \Rightarrow T_2^{-1}(\text{parceiro}) \approx 0,26 \text{ s}^{-1} \quad (4.55)$$

Agora é necessário considerar a relaxação devido aos prótons de moléculas vizinhas. A translação das moléculas de água é regida pelo movimento Browniano, o efeito de difusão. A equação para esse efeito é similar a equação 4.32, mas é dada para as três

direções cuja probabilidade da molécula ser encontrada em $\vec{r}$ depois de sair da posição $\vec{r}_0$ é dada por ²²:

$$P(\vec{r}, \vec{r}_0, t) = \left(\frac{1}{4\pi Dt} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{(\vec{r}-\vec{r}_0)^2}{4Dt}} \quad (4.56)$$

onde D é o coeficiente de difusão que deve ser substituído por $2D$ para determinar a função de autocorrelação, considerando assim o movimento relativo de uma molécula em relação a outra.

Portanto, a média da autocorrelação a partir de 4.27 resulta em:

$$G(\tau) = \iint \frac{\Gamma^*(\Omega)}{r^3} \frac{\Gamma(\Omega_0)}{r_0^3} \rho(\Omega_0) \left(\frac{1}{8\pi Dt} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{(\vec{r}-\vec{r}_0)^2}{8Dt}} d^3r d^3r_0 \quad (4.57)$$

É possível fazer uma expansão em Fourier no seguinte termo da probabilidade da equação 4.56:

$$e^{-\frac{(\vec{r}-\vec{r}_0)^2}{8Dt}} = \left(\frac{4Dt}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2Dt \cdot x^2} e^{i \cdot \vec{x} \cdot (\vec{r}-\vec{r}_0)} d^3x \quad (4.58)$$

onde $e^{i \cdot \vec{x} \cdot \vec{r}}$ pode ser expandido também como

$$e^{i \cdot \vec{x} \cdot (\vec{r}-\vec{r}_0)} = \frac{2\pi^2}{x\sqrt{r \cdot r_0}} \sum_{l,m} i^l Y_{lm}(\Omega) Y_{lm}^*(\Omega_p) J_{l+\frac{1}{2}}(xr) \sum_{l,m} i^l Y_{lm}^*(\Omega_0) Y_{lm}(\Omega_p) J_{l+\frac{1}{2}}(xr_0) \quad (4.59)$$

em que $J_{l+\frac{1}{2}}(xr)$ é a conhecida função de Bessel de primeiro tipo. E desta forma, substituindo 4.58 e 4.59 em 4.57, obtêm-se:

$$G(\tau) = N_p \int_0^\infty x e^{-2D.t.x^2} \left[\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \Gamma^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) \sin \theta . d\theta . d\phi \int_d^\infty \frac{J_{\frac{5}{2}}(xr)^2}{r^{\frac{3}{2}}} dr \right]^2 dx \quad (4.60)$$

onde para simplificar foi utilizada a ortogonalidade dos harmônicos esféricos, para considerar $\rho(\Omega_0)$ e incluir os k 's spins da amostra foi incluída a densidade de spins N_p e o limite inferior da integral em r é dado por $d = 2b$ que é a menor distância de aproximação dos núcleos.

Para a integral em r tem-se

$$\int_d^\infty \frac{J_{\frac{5}{2}}(xr)}{r^{\frac{3}{2}}} dr = x^{\frac{1}{2}}(xd)^{-\frac{3}{2}} J_{\frac{3}{2}}(xd) \quad (4.61)$$

, a qual, substituindo xd por u e aplicando na equação 4.60 resulta em:

$$\frac{N_p}{d^3} \int_0^\infty e^{-\frac{2D}{d^2}|\tau|.u^2} [J_{\frac{3}{2}}(u)]^2 \frac{du}{u} \left[\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \Gamma^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) \sin \theta . d\theta . d\phi \right]^2 \quad (4.62)$$

Analisando a equação 4.62, o tempo de correlação para a difusão pode ser definido como:

$$\tau_D = \frac{d^2}{2D} = \frac{12\pi.\eta.b^3}{kT} = 9\tau_c \quad (4.63)$$

onde $D = kT/6\pi.\eta.b$ é dado pelo modelo de Einstein.

A integral da direita na equação 4.62 é semelhante às determinas anteriormente, equações 4.37, 4.38 e 4.39. Logo, para determinar a densidade espectral é necessário integrar em τ a integral da esquerda da expressão 4.62:

$$F_0 = \frac{N_p}{d^3} \int_{-\infty}^\infty \int_0^\infty e^{-\frac{2D}{d^2}|\tau|.u^2} [J_{\frac{3}{2}}(u)]^2 \frac{du}{u} e^{i\omega_0\tau} d\tau = \frac{N_p}{d.D} \int_0^\infty [J_{\frac{3}{2}}(u)]^2 \frac{u}{u^4 + \omega^2 \tau_D^2} du \quad (4.64)$$

Para a água a temperatura ambiente e um campo de centenas de MHz, $\omega_0 \tau_D \ll 1$:

$$F_0 = \frac{N_p}{d.D} \int_0^\infty [J_{\frac{3}{2}}(u)]^2 \frac{du}{u^3} = \frac{2}{15} \frac{N_p}{d.D} \quad (4.65)$$

E assim, da mesma forma como foi discutido anteriormente para o próton vizinho, as densidades espectrais devidas à difusão serão:

$$J(0) = \left(\frac{1}{4} F_1 + \frac{1}{2} F_2 \right) F_0 = 4\pi \frac{7}{20} \frac{2}{15} \frac{N_p}{d.D} \quad (4.66)$$

$$J(\pm\omega_0) = \left(\frac{1}{4} F_1 + F_2 + F_3 \right) F_0 = 4\pi \frac{13}{20} \frac{2}{15} \frac{N_p}{d.D} \quad (4.67)$$

Os valores típicos para água a temperatura ambiente são $N_p = 10^{29} \text{ núcleos.m}^{-3}$ e $D = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ concluindo que

$$W_{\begin{smallmatrix} + \rightarrow + \\ - \rightarrow - \end{smallmatrix}} = W_0 = \frac{14\pi}{150} \frac{\mu_0^2 \gamma^4 \hbar^2}{16\pi^2} \frac{N_p}{2b.D} \quad (4.68)$$

$$W_{\begin{smallmatrix} - \rightarrow + \\ + \rightarrow - \end{smallmatrix}} = W_{\pm\omega_0} = \frac{26\pi}{150} \frac{\mu_0^2 \gamma^4 \hbar^2}{16\pi^2} \frac{N_p}{2b.D} \quad (4.69)$$

E conseqüentemente a taxa de relaxação devido aos núcleos vizinhos serão

$$T_1^{-1}(\text{vizinhos}) = 2W_{\pm\omega_0} \approx 0,09 \text{ s}^{-1} \quad (4.70)$$

$$T_2^{-1}(\text{vizinhos}) = W_0 \approx 0,11 \text{ s}^{-1} \quad (4.71)$$

O tempo de relaxação total é dado pela soma das contribuições devidas ao núcleo parceiro e aos núcleos vizinhos. Logo:

$$T_1^{-1} = T_1^{-1}(\text{parceiro}) + T_1^{-1}(\text{vizinhos}) = 0,26s^{-1} \rightarrow T_1 = 3,8s \quad (4.72)$$

$$T_2^{-1} = T_2^{-1}(\text{vizinhos}) + T_2^{-1}(\text{vizinhos}) = 0,37s^{-1} \rightarrow T_2 = 2,7s \quad (4.73)$$

Resultados experimentalmente de T_1 e T_2 da água a temperatura ambiente é de ambos em torno de $(2,3 \pm 0,5)s$ ¹³, o que mostra que a previsão teórica está na ordem de grandeza esperada. Introduzindo outros efeitos de relaxação é possível aproximar ainda mais os valores teóricos aos experimentais.

4.2 Relaxação Devido ao Campo Não Uniforme e Eco de Spin

As equações 2.32, 2.33 e 2.34 do capítulo 2 foram deduzidas para o caso de todos os spins sentirem o mesmo campo $\vec{B}_0$. Mas se o campo não for uniforme a somatória dessas equações serão da seguinte forma

$$\langle M_x(t) \rangle = \gamma \hbar \sum_{n=0}^{10^{23}} a_1^n a_2^n \{ \cos(\theta_2^n - \theta_1^n) \cos[(\omega_0 + \delta_n)t] + \sin(\theta_2^n - \theta_1^n) \sin[(\omega_0 + \delta_n)t] \} \quad (4.74)$$

$$\langle M_y(t) \rangle = -\gamma \hbar \sum_{n=0}^{10^{23}} a_1^n a_2^n \{ \cos(\theta_2^n - \theta_1^n) \sin[(\omega_0 + \delta_n)t] - \sin(\theta_2^n - \theta_1^n) \cos[(\omega_0 + \delta_n)t] \} \quad (4.75)$$

$$\langle M_z(t) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{2} \sum_{n=0}^{10^{23}} \left[|a_1^n|^2 - |a_2^n|^2 \right] \quad (4.76)$$

onde δ_n representam a diferença de campo sentida por cada núcleo.

Para facilitar a compreensão, supõe-se que todos os θ_2^n e θ_1^n são iguais. Assim, no sistema de coordenadas girantes, a magnetização resultante é dada por:

$$\langle M_x(t) \rangle = \gamma \hbar \sum_{n=0}^{10^{23}} a_1^n a_2^n \cos(\delta_n t) \quad (4.77)$$

$$\langle M_y(t) \rangle = -\gamma \hbar \sum_{n=0}^{10^{23}} a_1^n a_2^n \sin(\delta_n t) \quad (4.78)$$

$$\langle M_z(t) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{2} \sum_{n=0}^{10^{23}} \left[|a_1^n|^2 - |a_2^n|^2 \right] \quad (4.79)$$

A partir dessas equações observa-se que a magnetização em $\hat{z}$ não é afetada por inhomogeneidade de campo, permanece constante, enquanto que a magnetização no plano $x'y'$ é uma transformada de Fourier da distribuição do campo $\vec{B}_0$. Por exemplo, na prática espera-se existir uma distribuição gaussiana de $\vec{B}_0$, figura 4.7 (a). Como a TF de uma gaussiana é outra gaussiana, a magnetização transversal desaparece como um decaimento exponencial com t^2 , figura 4.7 (b). Quão maior a inhomogeneidade, mais rápido é o decaimento.

Figura 4.7 - Com uma distribuição de campo $\vec{B}_0$ gaussiana o FID decai com e^{-t^2} , mais rápido que e^{-t/T_2} . O decaimento do FID está relacionado com a inhomogeneidade do campo.

Considerando novamente as equações 4.74, 4.75 e 4.76, se num tempo τ for aplicado um pulso de π , as fases θ_2^n e θ_1^n inverterão e as equações para $t > \tau$ serão dadas por:

$$\begin{aligned} \langle M_x(\tau + t) \rangle = \gamma \hbar \sum_{n=0}^{10^{23}} a_1^n a_2^n \{ & \cos[-(\theta_2^n - \theta_1^n)] \cos[(\omega_0 + \delta_n)(\tau + t)] \\ & + \sin[-(\theta_2^n - \theta_1^n)] \sin[(\omega_0 + \delta_n)(\tau + t)] \} \end{aligned} \quad (4.80)$$

$$\begin{aligned} \langle M_y(\tau+t) \rangle = & -\gamma \hbar \sum_{n=0}^{10^{23}} a_1^n a_2^n \{ \cos[-(\theta_2^n - \theta_1^n)] \sin[(\omega_0 + \delta_n)(\tau+t)] \\ & - [-\sin(\theta_2^n - \theta_1^n)] \cos[(\omega_0 + \delta_n)(\tau+t)] \} \end{aligned} \quad (4.81)$$

$$\langle M_z(t) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{2} \sum_{n=0}^{10^{23}} [|a_1^n|^2 - |a_2^n|^2] \quad (4.82)$$

Fazendo algumas manipulações algébricas obtém-se:

$$\begin{aligned} \langle M_x(\tau+t) \rangle = & \gamma \hbar \sum_{n=0}^{10^{23}} a_1^n a_2^n \{ \cos(\theta_2^n - \theta_1^n) \cos[(\omega_0 + \delta_n)(\tau-t)] \\ & + \sin(\theta_2^n - \theta_1^n) \sin[(\omega_0 + \delta_n)(\tau-t)] \} \end{aligned} \quad (4.83)$$

$$\begin{aligned} \langle M_y(\tau+t) \rangle = & -\gamma \hbar \sum_{n=0}^{10^{23}} a_1^n a_2^n \{ \cos(\theta_2^n - \theta_1^n) \sin[(\omega_0 + \delta_n)(\tau-t)] \\ & - \sin(\theta_2^n - \theta_1^n) \cos[(\omega_0 + \delta_n)(\tau-t)] \} \end{aligned} \quad (4.84)$$

$$\langle M_z(\tau+t) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{2} \sum_{n=0}^{10^{23}} [|a_1^n|^2 - |a_2^n|^2] \quad (4.85)$$

Essas expressões induzem ao pensamento de que os spins estão voltando no tempo, voltando às condições anteriores. Observa-se que para $t = \tau$ o termo $(t - \tau)$ se anula e a magnetização resultante terá o mesmo valor que na condição inicial. Há um reaparecimento da magnetização em 2τ , como mostra a figura 4.8. Esse reaparecimento da magnetização é chamado de Eco de Spins de Hahn, o primeiro cientista a observar os ecos de spin ³².

Figura 4.8 - Eco de spin.

Na ausência de relaxação transversal, a amplitude do eco seria igual ao valor inicial do FID como exemplificado na figura 4.8. Porém, há o processo de relaxação mencionado anteriormente durante o tempo 2τ . Deste modo, a intensidade do eco depende do valor de T_2 :

$$I(t = 2\tau) \propto e^{-\frac{2\tau}{T_2}} \quad (4.86)$$

No caso dos núcleos difundirem pelo campo não homogêneo $\vec{B}_0$, os δ_n dependerão do tempo e a intensidade do eco terá um termo a mais. A relaxação devido à difusão é dada por³³:

$$\frac{1}{T_{2D}} = \frac{D(\gamma \cdot \nabla B_0 \cdot 2\tau)^2}{12} \quad (4.87)$$

onde ∇B é o gradiente de campo (inogeneidade) e D o coeficiente de auto-difusão da água. E neste caso, a intensidade do eco será:

$$I(t = 2\tau) \propto e^{-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{D(\gamma \nabla B_0 2\tau)^2 2\tau}{12}} \quad (4.88)$$

4.3 Medida de Tempo de Relaxação T_2 - Sequência de Pulsos CPMG

Para a caracterização de meios porosos é importante determinar o tempo de relaxação T_2 da amostra. Como foi discutido anteriormente, devido a não homogeneidade de $\vec{B}_0$, não é possível obter o parâmetro T_2 diretamente do FID.

A ideia de Carr e Purcell para medir T_2 foi realizar uma sequência de pulsos de rf obtendo vários ecos de spins¹¹, os quais as amplitudes estão relacionadas com o parâmetro relaxação (equação 4.88), como mostra a figura 4.9.

Figura 4.9 - Sequência de pulsos CP.

Observe que Carr e Purcell trabalharam com todos os pulsos com mesma fase, tanto $\pi/2$ como os pulsos de π . Má calibração do pulso de π e a própria não homogeneidade de $\vec{B}_1$, provocam um desvio da magnetização para o plano transversal como mostra a figura 4.10 (a) e (b), o que é acumulativo para a técnica CP (figura 4.10 (a)).

Para solucionar esse problema Meiboom e Gill propuseram utilizar a técnica CP com os pulsos de π defasado de 90° em relação ao pulso $\pi/2$ ¹². O efeito compensatório do método, a partir de então chamado CPMG, é ilustrado na figura 4.10 (b) onde nota-se que o segundo pulso π corrige o desvio causado pelo primeiro pulso π , a refocagem adequada no plano $x'y'$ para o segundo eco, $t = 4\tau$ ¹⁰. Deste modo, todos os ecos pares têm amplitudes corretas, podendo ter os ímpares amplitudes reduzidas, mas não acumulativas. O que se observa é que os ecos persistem mais tempo para o método CPMG do que para o CP.

Embora feita a correção da refocagem no plano transversal, existe efeitos de *off-set* (Termo vindo do inglês) que pode surgir da eletrônica do espectrômetro. Uma solução é utilizar a chamada ciclagem de fase. No capítulo 3 foi descrito o significado da fase dos pulsos e da fase do receptor, e a alternância dessas fases quando se faz média do experimento reduz o efeito de off-set da eletrônica. A tabela 4.1 ilustra a ciclagem utilizada neste trabalho.

Tabela 4.1 - Fase dos pulsos da sequência CPMG para as várias médias.

Média	Pulso $\pi/2$	Pulso π	Fase do Receptor
1	x	y	y
2	$-x$	$-y$	$-y$
3	y	$-x$	$-x$
4	$-y$	x	x

Figura 4.10 - Efeito compensatório do método CPMG. A frequência no referencial rotativo do pulso é um pouco inferior à frequência de Larmor. (a) Mostra o acúmulo de erros na sequência CP. (b) Mostra que na técnica CPMG para ecos pares desaparecem com erros devido a má calibração do pulso π .

Entendida como as interações dos núcleos que causam relaxação da magnetização transversal e longitudinal, agora é possível ser entendida a teoria de relaxação de núcleos que se encontram confinados.

4.4 Teoria de Relaxação de Líquidos Confinados

A proposta deste projeto é o estudo dos meios porosos e, portanto, nesta seção será apresentada a teoria de relaxação para núcleos confinados em poros, começando com uma breve história.

O estudo de relaxação em líquidos confinados teve início com Block em 1951 com a medida de relaxação longitudinal para núcleos de ^3He confinados em interstícios de um fino pó paramagnético compactado ³⁴. Pelo fato dos gases nobres terem grande tempo de relaxação, buscava-se confinar o ^3He para tornar menor o tempo T_1 .

Em 1956, Brown e Fatt estudaram o comportamento da água confinada em poros bastante pequenos. O que se tornou mais tarde os estudos de petróleo em lençóis subterrâneos profundos ¹.

Zimmerman e colaboradores estudaram em 1956 e 1963 o comportamento da relaxação para água absorvida em sílica gel ³⁵. Eles observaram o comportamento das constantes de decaimento T_1 e T_2 para temperaturas entre 270 e 312K ³⁶.

Água confinada em celulose foi estudada por Odajima e Sohma em 1959 ³⁷. Sugeriram a existência de três porções com característica diferente na celulose: uma água intersticial sem mobilidade, outra com mobilidade intermediária e outra com maior mobilidade.

Em 1962, Korringa, Seevers e Torrey ³⁸, calcularam as taxas de relaxação da magnetização nuclear longitudinal em fluidos confinados entre superfícies nas quais havia centros paramagnéticos.

Os estudos de arenitos impregnados com água e hidrocarbonetos foram realizados por Devereux em 1967 ³⁹. Através da impregnação prévia de hidrocarbonetos, ele observou que este formava um filme na parede do poro capaz de inibir os efeitos dos centros paramagnéticos na relaxação de outro fluido impregnado posteriormente.

Muitos trabalhos em geral têm como ponto de partida os trabalhos de Brownstein e Tarr de 1977 e 1979, no qual o interesse era o estudo de fluídos em poros isolados como células biológicas. Desta forma, os pesquisadores descreveram a relaxação em termos da difusão clássica das moléculas do fluído considerando uma relaxação devido à interação com a superfície do poro^{2,3}. Este modelo permitiu fazer inferência a relação superfície-volume do poro.

Já em 1996, Borgia e colaboradores investigaram dois tipos de cerâmicas sinterizadas a temperaturas diferentes⁷, o que resulta em porosidades distintas. As curvas de relaxação mostraram coerência com as temperaturas que as cerâmicas foram submetidas, validando assim o uso não destrutivo da técnica de RMN para monitoração de processos de produção e no controle da qualidade da cerâmica.

4.4.1 Taxa de Relaxação Devido à Superfície

Como foi discutido anteriormente, a taxa de relaxação longitudinal e transversal de um líquido num campo não homogêneo são, respectivamente, dadas por

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1B}} \quad (4.89)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{T_{2D}} \quad (4.90)$$

onde $(T_{1B})^{-1}$ e $(T_{2B})^{-1}$ são as taxas devido as interações entre os spins (também chamada do termo inglês de relaxação *bulk*) e $(T_{2D})^{-1}$ é a taxa devido a difusão dos núcleos no campo não homogêneo. Mas quando o fluído é confinado aparece um novo mecanismo de relaxação devido à interação dos spins do fluído com a superfície do poro, figura 4.11. Desta forma a taxa de relaxação de um líquido confinado será dada por^{4,5}:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1B}} + \frac{1}{T_{1S}} \quad (4.91)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{T_{2D}} + \frac{1}{T_{2S}} \quad (4.92)$$

Uma observação importante é que devido à diferença de susceptibilidade magnética entre a superfície do poro e o líquido aparece gradiente de campo, ou seja, maior é a não homogeneidade de $\vec{B}_0$ e a taxa de relaxação transversal devido à difusão aumenta. Para isto a ressonância padrão em meios porosos é realizada em baixo campo para diminuir esses efeitos de diferença de susceptibilidade magnética.

Figura 4.11 - Devido ao movimento browniano das moléculas de água dentro do poro, há o contato entre os núcleos e a parede do poro. Assim, surge um acréscimo na taxa de relaxação total devido à interação dos spins com os mecanismos de relaxação da superfície do poro.

A relaxação devido à superfície pode ter várias origens físicas e químicas:

- **Interação spin-spin homonuclear:** Este é o mecanismo descrito anteriormente na seção 4.1, o qual os spins do fluído se interagem e através da agitação térmica acaba surgindo flutuações de campos magnéticos locais que resultam na relaxação da magnetização

resultante. Na presença de uma superfície sólida aumenta-se a taxa de relaxação porque as moléculas ficam mais rígidas aumento a relaxação devido a rotação dos núcleos^{40,41}.

- **Relaxação cruzada com outros spins nucleares:** Os spins nucleares das moléculas que compõem o material poroso ou moléculas do fluido ligada a parede do poro, na média por estarem no estado sólido, têm tempos de relaxação mais curtos o que se tornam mais eficientes para relaxar os spins das moléculas itinerantes⁴².

- **Íons paramagnéticos e ferromagnéticos:** Possuem elétrons desemparelhados os quais têm momentos magnéticos com cerca de 10^3 vezes superiores aos momentos magnéticos nucleares como do próton¹⁰, os campos locais por eles gerados na posição dos núcleos são elevados. Estes campos locais fortes flutuam rapidamente no tempo e causam relaxação nuclear eficiente. Essa flutuação resulta de vários fatores, tais como a rápida relaxação do spin eletrônico combinado com o movimento browniano dos núcleos. Os centros paramagnéticos devem estar nas superfícies dos poros porque eles só afetam muito fortemente os núcleos das poucas moléculas vizinhas⁴³.

- **Elétrons livres:** A descrição de relaxação anterior para íons paramagnéticos e ferromagnéticos está relacionada com o fato de existirem elétrons desemparelhados. Defeitos na formação cristalina do material poroso podem também conter spins eletrônicos desemparelhados⁴⁴, os quais têm grande eficiência na relaxação, descrita anteriormente.

O mecanismo de relaxação fluído-sólido é tipicamente definido em dois regimes distintos³:

- **Regime de difusão rápida:** quando os poros são pequenos o suficiente e o mecanismo de relaxação superficial é lento o suficiente que uma típica molécula cruza o poro muitas vezes antes de relaxar completamente. Neste caso a magnetização resultante para um único poro decai como uma monoexponencial.

- **Regime de difusão lenta:** quando em geral o spin tem apenas um contato com a superfície. Algumas moléculas relaxam muito rápido devido à interação forte como, por exemplo, um centro paramagnético e outras acabam relaxando mais lentamente por não encontrarem um mecanismo tão intenso no seu contato. Para este regime a magnetização resultante de um único poro decai como multiexponenciais.

4.4.2 Distribuição de Tamanho de Poros

No regime de difusão rápida, suponha que a relaxação total do spin dentro do poro ocorre quando ele interage com a superfície x vezes. Neste caso, supondo que as moléculas do fluído não “grudem” a parede do poro e sendo a mesma velocidade de difusão para o movimento browniano das moléculas para todos os poros, o tempo dos spins interagirem as x vezes estará relacionada com a relação entre a área superficial total e o volume do poro. A partir deste raciocínio a taxa de relaxação superficial pode ser definida como ³:

$$\frac{1}{T_{1s}} = \rho_1 \frac{S}{V} \quad (4.93)$$

$$\frac{1}{T_{2s}} = \rho_2 \frac{S}{V} \quad (4.94)$$

onde S é a área superficial do poro, V é o volume do poro e ρ_1 e ρ_2 são chamados de relaxatividade superficial longitudinal e transversal, respectivamente, parâmetros que depende do material constituinte do meio poroso e suas impurezas. Este está relacionado com as características físicas e químicas do mecanismo de relaxação descritos anteriormente.

Analisando as equações 4.93 e 4.94, se concluí que a medida da taxa $(T_{2s})^{-1}$ está relacionada com ordem de grandeza do poro. Supondo um único poro isolado, como exemplificado na figura 4.12 (a), e considerando apenas o termo de relaxação superficial, a relaxação da magnetização será um decaimento monoexponencial proporcional a relação superfície/volume (S/V). Quanto menor o tamanho do poro maior é a relação S/V e mais curto é o tempo de relaxação, ou seja, o decaimento da magnetização é mais rápido, figura 4.12 (b). Um material poroso normalmente possui uma distribuição larga de tamanho de poros (figura 4.12 (c)) e, conseqüentemente, a magnetização será uma somatória de exponenciais com diferentes tempos de relaxação (figura 4.12 (d)) ⁴:

$$M'_{xy}(t) = \sum_{j=1}^N g(T_{2s}^j) \cdot e^{-\frac{t}{T_{2s}^j}} \quad (4.95)$$

onde $M'_{xy}(t)$ representam a magnetização resultante no tempo t e $g(T_{2s}^j)$ é a amplitude do sinal da magnetização de todos os poros com tempo de relaxação T_{2s}^j . $g(T_{2s}^j)$ está relacionada com a quantidade de água, ou seja, ao volume do poro. É proporcional ao número de spins no poro e ao número de poros de mesmo tamanho.

Figura 4.12 - (a) e (b) Para um único poro isolado o decaimento da magnetização é monoexponencial e a intensidade do decaimento é proporcional ao tamanho do poro. (c) e (d) Quando há uma distribuição de poro se observa uma distribuição de T_2 e o decaimento da magnetização resultante é multiexponencial.

A caracterização do meio poro é feita pela distribuição de tempos de relaxação transversal e de suas correspondentes amplitudes. O processo experimental para medir a magnetização transversal e sua relaxação corresponde em saturar o meio poroso com água e, a partir da técnica CPMG, obter o decaimento exponencial da magnetização total. Para

então encontrar a distribuição de T_2 , é necessário fazer um processo de inversão matemática no decaimento multiexponencial o qual será descrito a seguir.

5. Processo de Inversão para Decaimento Multiexponencial e PIM

A caracterização de meios poros é realizada pelas distribuições de T_2 que pode ser relacionada com a distribuição de tamanho de poros. Outra técnica para obter tamanho de poros é a porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM).

Neste capítulo é discutida a matemática de inversão para obter, a partir do decaimento multiexponencial adquirido em um experimento de CPMG, a distribuição de T_2 e, também, é discutida basicamente a técnica PIM.

5.1 Matemática do Processo de Inversão

O fenômeno de relaxação em meios porosos é descrito por um conjunto de decaimentos exponenciais com tempos de relaxação característicos e distintos, chamado de decaimento multiexponenciais. A matemática de inversão utilizada para este trabalho foi desenvolvida por Provencher^{45,46} em 1982 e melhor apresentada Borgia e colaboradores em 1998⁴⁷. A partir dessa matemática o Dr. Marcel Nogueira d'Eurydice desenvolveu o programa utilizado pelo grupo para o processo de inversão⁴⁸.

De maneira geral, o conjunto de pontos adquirido num experimento de CPMG pode ser apresentado como

$$M'_{xy}(t_i) = \sum_{j=1}^N g(T_{2s}^j) \cdot e^{-\frac{t_i}{T_{2s}^j}} + \varepsilon_i \quad (5.1)$$

onde ε_i é um ruído branco associado a cada dado.

A equação 5.1 pode ser invertida fazendo a minimização da equação dos erros quadráticos resultando na melhor curva que passa entre os pontos experimentais como exemplifica a figura 5.1(a), cuja definição é dada por

$$\chi^2 = \|M(t) - F(t)\|^2 \quad (5.2)$$

onde $M(t)$ é o vetor de magnetização da equação 5.1 e $F(t)$ é a melhor curva que representa o decaimento multiexponencial do experimento.

Figura 5.1 - (a) A melhor curva $F(t)$ é determinada pelo método dos mínimos quadrados minimizando o erro para o ruído da curva experimental $M(t)$. (b) Pontos experimentais digitalizado para o máximo de cada eco da sequência CPMG representando o decaimento da magnetização resultante.

A equação 5.1 pode ser reescrita da forma matricial

$$\vec{m} = \tilde{K} \cdot \vec{g} + \vec{\varepsilon} \quad (5.3)$$

onde $\vec{m}$ é o vetor magnetização como exemplificado na figura 5.1(b), $\vec{g}$ é o vetor amplitude para as distribuições de T_2 , $\vec{\varepsilon}$ é vetor que representa o ruído:

$$\vec{m} = \begin{pmatrix} M(t_1) \\ M(t_2) \\ \vdots \\ M(t_M) \end{pmatrix} \quad \vec{g} = \begin{pmatrix} g(T_1) \\ g(T_2) \\ \vdots \\ g(T_N) \end{pmatrix} \quad \vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_M \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

e $\tilde{k}$ é a matriz $M \times N$:

$$\tilde{\mathbf{K}} = \begin{pmatrix} e^{-\frac{t_1}{T_1}} & e^{-\frac{t_1}{T_2}} & \dots & e^{-\frac{t_1}{T_N}} \\ e^{-\frac{t_2}{T_1}} & e^{-\frac{t_2}{T_2}} & \dots & e^{-\frac{t_2}{T_N}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ e^{-\frac{t_M}{T_1}} & e^{-\frac{t_M}{T_2}} & \dots & e^{-\frac{t_M}{T_N}} \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

Portanto, o problema se resume a seguinte minimização do erro quadrático

$$\chi^2 = \|\vec{m} - \tilde{\mathbf{K}} \cdot \vec{g}\|^2 \quad (5.6)$$

O objetivo é encontrar $\vec{g}$, para isso há um processo de inversão de matriz o qual se verifica que esse problema não tem solução exata, pertence à classe de problemas mal-postos que admitem infinitas soluções e, portanto, é necessário a imposição de vínculos para obter a informação desejada. Para tanto, é utilizado o método de regularização desenvolvida pelo matemático russo Tikhonov ⁴⁹ que evita detalhes excessivos provenientes do ruído. Assim a equação a ser minimizada passa a ter um parâmetro de regularização α :

$$\min \left\{ \|\vec{m} - \tilde{\mathbf{K}} \cdot \vec{g}\|^2 + \alpha \|\vec{g}\|^2 \right\} \quad (5.7)$$

O parâmetro escolhido para o caso de determinação da distribuição de tempos de relaxação é apenas o de suavização de curvatura. Desta maneira, a expressão 5.7 adquire a seguinte forma

$$\min \left\{ \|\vec{m} - \tilde{\mathbf{K}} \cdot \vec{g}\|^2 + \alpha \sum_{i=2}^{M-1} (g_{i-1} - 2g_i + g_{i+1})^2 \right\} \quad (5.8)$$

o que significa que cada ponto de $\vec{g}$ está sempre associado ao seu ponto anterior e sucessor por um vínculo de intensidade α .

A forma matricial da regularização referente é

$$\alpha \sum_{i=2}^{M-1} \vec{g}^T (V^{(i)T} V^{(i)}) \vec{g} \quad (5.9)$$

onde a matriz $V^{(i)T} V^{(i)}$ é dada pela matriz preenchida com zeros e com a submatriz

$$\begin{pmatrix} 1 & -2 & 1 \\ -2 & 4 & -2 \\ 1 & -2 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.10)$$

centrada na posição , como mostrado a seguir:

$$V^{(i)T} V^{(i)} = \begin{pmatrix} 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 1 & -2 & 1 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & -2 & 4 & -2 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 1 & -2 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix} \quad (5.11)$$

Expandindo o primeiro termo da equação 5.7, definido pela norma de Frobenius, obtém-se

$$\vec{m}^T \cdot \vec{m} - 2 \cdot \vec{m}^T \cdot \tilde{\mathcal{K}} \cdot \vec{g} + \vec{g}^T \cdot \tilde{\mathcal{K}}^T \cdot \tilde{\mathcal{K}} \cdot \vec{g} \quad (5.12)$$

Definindo $\tilde{\mathcal{K}}^T \cdot \tilde{\mathcal{K}} = \tilde{\Omega}$ e $\alpha \sum_{i=2}^{M-1} (V^{(i)T} V^{(i)}) = \tilde{\Lambda}$, a equação 5.7 é simplificada para

$$\min \left\{ \vec{m}^T \cdot \vec{m} - 2 \cdot \vec{m}^T \cdot \tilde{\mathcal{K}} \cdot \vec{g} + \vec{g}^T \cdot \tilde{\Omega} \cdot \vec{g} + \vec{g}^T \cdot \tilde{\Lambda} \cdot \vec{g} \right\} \quad (5.13)$$

A minimização é feita tomando-se o gradiente com relação a $\vec{g}$ e igualando a zero a equação 5.12

$$\tilde{\Omega}.\vec{g} + \tilde{\Lambda}.\vec{g} = \vec{m}^T.\tilde{\kappa} \quad (5.14)$$

e, por tanto, a distribuição de amplitudes fica dada por:

$$\vec{g} = (\tilde{\Omega} + \tilde{\Lambda})^{-1}.\vec{m}^T.\tilde{\kappa} \quad (5.15)$$

Essa matriz $(\tilde{\Omega} + \tilde{\Lambda})$ é singular, logo ela não admite inversa e por esse motivo o problema se torna mal-posto. O processo de inversão é realizado pelo método de Decomposição por Valores Singulares (DVS). Com esse método contornar-se o problema de inversão, mas a solução terá infinitas soluções e por isso a importância de penalizações como a já introduzida da suavização de curvatura.

A DVS tem uma matemática que não cabe sua demonstração nesse texto, seu algoritmo é facilmente encontrado para ser implementado em um programa. Mas resumidamente, trata-se de decompor a matriz $(\tilde{\Omega} + \tilde{\Lambda})$ em três: uma matriz de colunas ortogonais $U_{M \times N}$, uma matriz diagonal $W_{M \times N}$ com elementos não negativos e uma matriz transposta de uma matriz ortogonal $V^T_{M \times N}$.

$$\tilde{\Omega} + \tilde{\Lambda} = U.W.V^T \quad (5.16)$$

Dessa maneira é fácil calcular a inversa da matriz $(\tilde{\Omega} + \tilde{\Lambda})$, porque U e V são ortogonais e, conseqüentemente, suas inversas são iguais às suas transpostas, e a matriz W sendo diagonal sua inversa é dada por $W^{-1} = \text{diag}(1/w_{ii})$:

$$(\tilde{\Omega} + \tilde{\Lambda})^{-1} = U^T.W^{-1}.V \quad (5.17)$$

O único problema que aparece é quando um ou mais elementos w_{ii} forem iguais a zero, resultando no aparecimento de singularidades na inversão. O modo de contornar é substituir as singulares $1/w_{ii}$ por zero.

Assim a inversão é realizada e então obtêm-se $\vec{g}$. Mas existem outras imposições a serem feitas na solução. A primeira é a imposição da não-negatividade, ou seja, $g_i \geq 0$. A solução é iterativa, uma vez obtida à solução de $\vec{g}$ procura-se as componentes (i) , tais que $g_i < 0$, e adiciona-se um número positivo elevado aos elementos (i,i) da matriz $\tilde{\Lambda}$. Repete-se a operação até que a solução $\vec{g}$ se estabiliza, contendo apenas valores positivos. A segunda imposição é somar valores positivos elevados aos elementos $(1,1)$ e (N,N) de $\tilde{\Lambda}$ para se impor valores nulos as bordas do intervalo de integração.

Finalmente a distribuição $\vec{g}$ é obtida escolhendo apenas o parâmetro de regularização α adequado.

5.2 O Programa invLaplace

O programa invLaplace foi desenvolvido pelo Dr. Marcel Nogueira d'Eurydice no seu processo de doutoramento no grupo ⁴⁸ e no momento está em processo de registro de software. Este foi o programa utilizado no trabalho para inverter os resultados experimentais da CPMG e obter as distribuições de tempo de relaxação transversal. Sua interface gráfica é apresentada na figura 5.2.

A partir do arquivo experimental da CPMG exportado do programa NTNMR do espectrômetro é construído o vetor magnetização $\vec{m}$, como mostra a figura 5.3, e no botão chamado *Echo Time* é coloca o tempo entre os ecos na CPMG e através deste é construído o vetor tempo $\vec{t}$.

Figura 5.2 - Interface gráfica do programa invLaplace, o qual realiza a inversão matemática dos decaimentos multiexponenciais para obter a distribuição de tempos de relaxação.

Figura 5.3 - Através do arquivo exportado pelo NTNMR para um experimento de CPMG é construído o vetor magnetização $\vec{m}$ e a partir da escolha do *Echo Time*, que corresponde ao tempo entre os máximos dos ecos da CPMG, é formado o vetor tempo $\vec{t}$.

A montagem da matriz $\tilde{K}$ é realizada pelos botões *T ini*, *T end* e *NPoints*. *T ini* informam o tempo inicial (T_1) do gráfico de distribuição de tempo de relaxação, o menor tempo de relaxação observado no experimento. *T end* será o tempo final (T_N) que corresponde ao maior tempo de relaxação presente na amostra. E, por último, *NPoints* é o número de colunas da matriz, ou seja, quantos pontos terão na escala de relaxação como exemplificado na figura 5.4, define a resolução da inversão. Uma observação a ser feita é que os espaçamentos entre os pontos da escala de tempo de relaxação são feitos de forma logarítmica na base 10 porque está relacionado com decaimentos exponenciais.

Figura 5.4 - Escolhendo os valores de *T ini* e *T end*, valor inicial e final para o gráfico da distribuição de tempo de relaxação, respectivamente, e o número de pontos no gráfico (*NPoints*) é construída a matriz $\tilde{K}$. A tabela de α é feita a partir de *Alpha ini*, *Alpha end* e *Npoints* que definem começo, fim e o número valores α , respectivamente.

Através dos botões *Npoints*, *Alpha ini* e *Alpha end*, é montada a lista de parâmetros α , normalmente utilizados em múltiplos de 10, como mostra a figura 5.6. Após definido todas as variáveis anteriores, o botão *Run* é acionado e então o programa executa toda a matemática de inversão para todos os valores de α listados. Fazendo a soma de todos os erros quadráticos médios de cada ponto de $\vec{m}$ em relação à curva para cada α , é construído um gráfico de erro onde pode ser observado pelo botão *Plot Mean Error*, figura 5.5. A partir deste gráfico é feita a escolha de α através do princípio da parcimônia^{45,46}, deve-se comparar os erros e escolher o de maior valor entre os melhores resultados. Por exemplo, para a figura 5.5 foi escolhido $\alpha = 10^3$.

Figura 5.5 - A execução do programa é realizada pelo botão *Run*. Tomando o erro quadrático médio para cada curva de ajuste é construído um gráfico de erro gerado a partir do botão *Plot Mean Error*. Através deste gráfico é escolhido o melhor α pelo princípio da parcimônia.

Desta forma, o α escolhido é selecionado na tabela e através do botão *Plot Selected*, finalmente, obtêm-se o gráfico da distribuição de tempo de relaxação e suas amplitudes $g(T_{2s}^j)$, como exemplificado na figura 5.6. Nota-se que ocorre o alargamento das distribuições à medida que α cresce, quanto menor o α mais mudanças bruscas pode haver no gráfico de $g(T_{2s}^j)$, isto porque α está relacionado com suavização.

A seguir é apresentado o básico sobre a técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio, técnica bem conhecida que trás informações sobre os meios porosos. É discutida sucintamente para pessoas que não conhece o assunto.

Figura 5.6 - Clicando no botão *Plot Selected*, após selecionado todos parâmetros, é obtida a curva de ajuste para o decaimento multiexponencial e o gráfico de inversão, a distribuição de tempo de relaxação T_2 .

5.3 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

Nesta seção é apresentado, sucintamente, o básico sobre a técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) ⁵⁰. A técnica é bem conhecida e trás informações apreciáveis sobre os meios porosos, mas com a desvantagem de se tratar de uma técnica evasiva onde a amostra necessita ser descartada porque o mercúrio é uma substância tóxica.

Quando se colocada uma gota de líquido em uma superfície sólida, se não houver reações químicas ou dissolução do sólido pelo líquido, a gota irá se espalhar sobre a

superfície até certa geometria de equilíbrio. A figura 5.7 mostra essa geometria para o caso da água e do mercúrio.

Figura 5.7 - Forma de equilíbrio de uma gota de água e de uma gota de mercúrio sobre uma superfície sólida. Quando o ângulo de contato θ é menor que 90° o líquido molha o material, penetrar os poros.

A forma da gota é determinada pelas forças de interações líquido-líquido e líquido-sólido. O ângulo de contato θ é definido como ângulo entre o líquido e sólido como mostra a figura 5.7. Quando θ é superior a 90° o fluído não molha o material, ou seja, não há penetração do líquido no poro, figura 5.8.

Figura 5.8 - O mercúrio não penetra o poro sem a aplicação de uma pressão externa.

O mercúrio não molha a maioria dos sólidos e apresenta, na média, ângulo de contato que varia de 130 a 140° . Para haver a penetração no poro é necessário aplicar uma força externa que seja superior a tensão superficial do mercúrio, figura 5.8. A força capilar pela qual o mercúrio resiste à penetração no poro considerando uma geometria cilíndrica é dada por

$$F_{cap} = -\pi.D.\gamma.\cos\theta \quad (5.18)$$

onde D é o diâmetro do poro, γ é a tensão superficial que para o mercúrio é de 485 dyne/cm e o sinal negativo é devido ao ângulo de contato ser maior que 90° e $\cos\theta < 1$. A força exercida por uma pressão externa P no contato entre o mercúrio e o poro é

$$F_{ext} = \frac{\pi.D^2.P}{4} \quad (5.19)$$

No equilíbrio, a força aplicada iguala a força de capilaridade e, desta forma, é determinada a fórmula básica da porosimetria:

$$D = \frac{-4.\gamma.\cos\theta}{P} \quad (5.20)$$

Expressão na qual relaciona o tamanho do poro com a pressão necessária para haver intrusão do mercúrio no material. Quanto menor o poro maior será a pressão necessária para que haja penetração.

O experimento consiste em aumentar a pressão externa gradualmente. Antes de a força externa atingir a intensidade necessária para ocorrer à penetração, o volume de intrusão do mercúrio V_{Hg} é nulo, igual a zero. No momento em que ocorre o “equilíbrio” entre as forças, começa haver a intrusão até que todo o poro seja preenchido completamente, momento que se é cessada e V_{Hg} permanece constante, como exemplificado na figura 5.9. Para melhor visualizar o gráfico para determinar as distribuições de poros é feita a deriva do volume de intrusão pela pressão aplicada e, assim, cada pico no gráfico está relacionado com um tamanho de poro e a intensidade com o número de poros e com o volume de cada (figura 5.9).

A medida de porosidade pode ser feita através do cálculo entre o volume total de mercúrio intruso (V_{Hg}^{Total}) em relação ao volume total do material ($V_{cerâmica}$):

$$\text{Porosidade} = \frac{V_{Hg}^{Total}}{V_{cerâmica}} \quad (5.21)$$

Figura 5.9 - À esquerda representação típica de uma análise de intrusão de mercúrio e à direita a curva de porosimetria em função da variação de volume para um incremento de pressão facilitando a visualização das distribuições de tamanho de poro.

A interpretação para o tamanho dos poros tem que ser realizada cuidadosamente. Supondo poros isolados com as conexões entre os poros feitas por pequenos canos chamados de interconexões, como exemplificado na figura 5.10, a porosimetria por intrusão de mercúrio trará informações sobre o tamanho das interconexões e não dos poros.

Figura 5.10 - Para poros “isolados” a porosimetria traz mais informação sobre o tamanho das interconexões do que o tamanho dos poros.

Aqui termina toda a base teórica necessária para entender os resultados experimentais obtidos neste trabalho de mestrado. No próximo capítulo é mostrado o processo de fabricação das cerâmicas porosas.

6. Materiais e Métodos

A ideia principal para se obter porosidade em cerâmicas, além da intrínseca, é adicionar um componente disperso que seja degradável e volátil com a temperatura. Foi utilizado como agente porogênico a sacarose e a alumina como constituinte da cerâmica. Como a metodologia deste trabalho é o estudo dos núcleos de ^1H de moléculas de água confinadas nos poros, a escolha pela cerâmica de alumina facilita a análise dos resultados de RMN pela ausência de átomos de hidrogênio na composição final. A cerâmica é sinterizada porque neste processo há um ganho de resistência mecânica da mesma através da coalescência dos grãos e, também, ocorre a queima do orgânico (agente porogênico). A sacarose foi escolhida pelo fato de ser atóxica, possuir alta pureza e os cristais manterem a forma durante o processo de prensagem isostática para conformação da cerâmica.

Os tamanhos dos poros induzidos estão relacionados com a quantidade e com o tamanho dos cristais de sacarose. Assim, a estratégia de estudo foi preparar amostras com distribuições de tamanhos de poros diferentes selecionando o tamanho dos cristais de sacarose através de peneiras.

6.1 Materiais - Cerâmicas Porosas de Alumina

A preparação das cerâmicas foi proposta pelo Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan (EESC – Escola de Engenharia de São Carlos - USP) e está apresentada também na tese de Roberta Delcolle⁸ e na dissertação de Claudia Cristiane Camilo⁹.

Foi selecionado como material estrutural a alumina (Al_2O_3) calcinada A 1000 SG da empresa (ALMATIS, Inc.) com diâmetro médio equivalente de partícula de $0,4\mu\text{m}$ (figura 6.1) e área superficial de $8,4\text{m}^2\text{g}^{-1}$. Como agente porogênico foi escolhida a Sacarose PA da Synth (LABSYNTH Produtos para Laboratório Ltda), $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Os traços de impurezas presentes na sacarose e na alumina calcinada, fornecida pelos fabricantes, estão apresentadas na tabela

6.1. Algumas impurezas podem interferir no coeficiente de relaxatividade do meio poroso, como discutido no capítulo 4.

Tabela 6.1 - Porcentagem de impurezas na alumina calcinada e na sacarose.

Alumina Calcinada							
Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O(%)	CaO(%)	B ₂ O ₃ (%)	MgO(%)	
99,8	0,03	0,02	0,07	0,02	0,001	0,05	
Sacarose							
Sacarose (%)	Açúcar Invertido (%)	Cloretos (%)	Ferro (%)	Insolúveis (%)	Metais Pesados (%)	Resíduo de Ignição (%)	Sulfatos e Sulfitos (%)
99,9	0,05	0,005	0,0005	0,005	0,0005	0,01	0,005

Figura 6.1 - (a) Imagem ilustrativa dos grãos de alumina. (b) Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da alumina calcinada A 1000 SG da empresa ALMATIS, Inc.

Para a adesão superficial dos grânulos no processo de prensagem foi utilizado o Poli-Vinil-Butiral (PVB/ Butvar B98). Este ligante orgânico é totalmente solúvel em álcool isopropílico, enquanto que a sacarose é praticamente insolúvel nesse solvente. Por esse fato, o álcool isopropílico PA (Quemis), com 0,2% de água foi escolhido como solvente do ligante para a mistura de PVB, alumina e sacarose, mantendo a integridade dos cristais do açúcar.

Todas as cerâmicas foram preparadas no laboratório de Tribologia e Compósitos da USP de São Carlos (LTC-USP), onde foram cedidos todos os materiais e equipamentos necessários para a obtenção das mesmas.

6.2 Metodologia

6.2.1 Seleção dos Cristais de Sacarose

Os tamanhos dos poros induzidos estão relacionados com os tamanhos dos cristais de sacarose utilizado no processo. Para selecionar o tamanho dos cristais foram utilizadas peneiras Tyler com tamanhos de abertura diferentes, obtendo-se assim os limites superior e inferior para os tamanhos dos cristais (figura 6.2).

Figura 6.2 - A foto mostra o conjunto pistilo/graal utilizados para quebrar os cristais de sacarose em tamanho menores e a seleção destes através de uma peneira superior e outra inferior definindo, os limites dos tamanhos.

Neste trabalho foram selecionadas duas faixas de tamanho de cristais denominadas por G (Grande) e P (Pequeno), os quais foram selecionados pelas peneiras que estão apresentadas na tabela 6.2.

Espera-se que a forma geométrica do poro será dada pela forma geométrica dos cristais de sacarose que o geram. A figura 6.3, retirada do trabalho de Roberta Delcolle ⁸, mostra o MEV dos cristais de sacarose selecionados por peneiras de abertura 0,037 (inferior) e 75 μ m (superior), onde é possível observar que os cristais de sacarose possuem forma geométrica convexa.

Tabela 6.2 - Configurações das peneiras para seleção do tamanho dos cristais de sacarose.

Cristal	Peneira Inferior	Peneira Superior
P	38 μ m	180 μ m
G	300 μ m	600 μ m

Figura 6.3 - MEV dos cristais de sacarose peneirados através de peneiras de abertura 75 μ m para limite superior e 0,037 μ m para o limite inferior. Espera-se que as formas geométricas dos cristais darão a forma geométrica dos poros por eles gerados ⁸.

6.2.2 Preparação da Barbotina e do Grânulo

A mistura, desaglomeração e homogeneização das matérias-primas foi realizada em um jarro de poliamida com diâmetro interno $\varnothing_i=100\text{mm}$, com capacidade volumétrica útil de 350mL, contendo como elementos de moagem 1500g de cilindros regulares de alumina 96% ($\varnothing 12 \times 12\text{mm}$). A figura 6.4 mostra o jarro, os cilindros de moagem e o moinho.

Figura 6.4 - À esquerda em destaque os cilindros de moagem dentro do jarro, e a direita o moinho com o jarro.

A mistura homogênea em suspensão de todas as matérias-primas é chamada de barbotina e a composição escolhida está apresentada na tabela 6.3, na qual a escolha 15% em volume de alumina e 15% em volume de sacarose resultam, no final, uma fração volumétrica de 50% de agente porogênico. Essa foi a escolha inicial para que a porosidade, devido aos poros induzidos, fosse o suficiente para um bom nível de sinal em RMN que está relacionado com a quantidade de água, ao número de núcleo ^1H .

Inicialmente, introduziu-se o PVB e o álcool isopropílico no jarro e deixou-os misturar no moinho por 8h a 87rpm, garantindo que o PVB fosse dissolvido completamente. Então, adicionou-se a alumina e o jarro foi girado por mais 4h para homogeneizar a mistura.

Em seguida, colocou-se a sacarose selecionada (P ou G) no jarro, contendo a mistura de PVB, álcool isopropílico e alumina, e girando por mais 1,0min no moinho para homogeneização final da barbotina. Uma observação a ser feita é que esse 1,0min da sacarose no moinho pode causar a quebra de alguns dos cristais de sacarose podendo interferir no resultado final da distribuição de tamanho de poros.

Tabela 6.3 - Proporções de cada matéria-prima do volume útil.

	Densidade (g/ml)	% do volume útil	Massa (g)
Alumina	3.99	15	210
PVB	1.10	2	8
Álcool Isopropílico	0.78	68	186
Sacarose	1.33	15	70

A barbotina foi despejada numa travessa e, com auxílio de um soprador de ar quente (aproximadamente 80°C), evaporou-se o solvente e a mistura foi granulada manualmente até passar em malha de abertura específica (figura 6.5), tabela 6.4. O obtido dessa granulação é os chamados grânulos, os quais possuem tamanhos diferentes de acordo a seleção de cristais utilizada, P, G ou sem a adição de agente porogênico, e por isso, peneirados por malhas de abertura específica. Essa seleção dos grânulos é para eliminar os de tamanhos excessivos que são ruins para o processo de conformação. Nota-se também que esse processo de granular também pode causar a quebra dos cristais de sacarose.

Tabela 6.4 - Abertura das peneiras para seleção dos grânulos de acordo com o tamanho de agente porogênico utilizado.

Grânulo	Agente porogênico selecionado	Peneira para seleção dos grânulos
Puro	Sem adição de cristais de sacarose	180µm
P	Cristais de sacarose tamanho P	300µm
G	Cristais de sacarose tamanho G	600µm

Figura 6.5 - Foto da esquerda mostra os cilindros de moagem e a barbotina na travessa (observar que a barbotina é o líquido branco, onde é evaporado o solvente com o auxílio do soprador de ar quente. À direita estão apresentados os grânulos compostos de alumina, PVB e sacarose depois de evaporado o álcool.

Após esse processo, foi necessário colocar os grânulos por mais 4h em estufa a 80°C para eliminar todo álcool remanescente. E desta forma, os grânulos composto de alumina, PVB e agente porogênico (figura 6.6) esteve pronto para conformação das cerâmicas.

Figura 6.6 - (a) PVB como um agente adesivo entre os grãos de alumina. (b) Imagem pictórica dos grânulos, sem adição de agente porogênico (cerâmica pura), onde são constituídos apenas de aglomerados de grãos de alumina e são predominantemente menor (< 180µm). (c) Grânulo G, predominantemente maior (< 600µm), constituído por grãos de alumina e cristais de sacarose tamanho G, os quais podem estar isolados ou aglomerados. (d) Grânulo P fabricados com cristais de sacarose P. Possuem distribuição de tamanho intermediária aos grânulos Puro e G (< 300µm).

O grânulo chamado de puro, sem adição de agente porogênico, é um aglomerado constituído apenas de grãos de alumina envoltos por PVB (agente adesivo), e será predominantemente de menor tamanho (<180µm), como ilustra a figura 6.6 (b). Já quando há a adição do agente porogênico, o grânulo será o aglomerado de grão de alumina e PVB,

mais os cristais de sacarose, figura 6.6 (c) e (d). Os grânulos quando fabricados com cristais de sacarose G serão chamados de grânulo G e quando formados por cristais de sacarose P chamados de grânulo P. Como é de se esperar, devido ao tamanho dos agentes porogênicos, que os grânulos G serão predominantemente maiores ($<600\mu\text{m}$) e os grânulos P ($<300\mu\text{m}$) terão uma distribuição de tamanho intermediária aos grânulos Puro ($<180\mu\text{m}$) e G ($<600\mu\text{m}$). Um detalhe importante a ser observado é que pode haver a aglomeração dos cristais de sacarose no grânulo devido à escolha de 50% de fração de agente porogênico, ou seja, os poros induzidos não serão gerados apenas por um cristal, às vezes serão formados pelo aglomerado deles. Alguns trabalhos já conseguiram obter cerâmicas com poros induzidos gerados apenas pelos cristais isolados ⁵¹.

6.2.3 Conformação da Cerâmica

O primeiro processo para conformação das cerâmicas foi depositar 40g de grânulo numa matriz cilíndrica de aço-liga VC 131 temperado que possui diâmetro interno de 25mm e 90mm de altura, e então prensado uniaxialmente a 25MPa. O esquema de prensagem e o molde estão representados na figura 6.7.

Figura 6.7 - Esquema do primeiro processo de conformação da cerâmica através da deposição de 40g de grânulo numa matriz cilíndrica seguida da prensagem uniaxial a 25MPa.

A segunda parte da conformação consistiu em proteger a cerâmica com uma bexiga para então colocá-la na prensa isostática até a pressão de 100MPa. Na figura 6.8 é apresentada uma fotografia da prensa isostática e uma fotografia de algumas cerâmicas conformadas. Desta forma a cerâmica foi conformada e pronta para o processo seguinte de secagem.

Figura 6.8 - À esquerda a prensa isostática e à direita algumas cerâmicas conformadas.

Para entender como surgem os poros nas cerâmicas é importante construir uma imagem pictórica da conformação da cerâmica a partir dos grânulos, como mostrada na figura 6.9. Ao empacotar os grânulos, existirão dois espaços chamados de intragranular, os espaços entre os grãos de alumina que compõem o grânulo, e intergranular, os vazios que surgem do próprio empacotamento dos grânulos. Nota-se também que pode haver novas aglomerações de cristais de sacarose de um grânulo com outro. Ao sofrer pressão, ocorre a deformação dos grânulos devido ao escorregamento e rearranjo das partículas no interior dos grânulos diminuindo os espaços intragranular e intergranular, assim como uma compressão dos cristais de sacarose devido à pressão. Desta forma, a cerâmica está conformada e pronta para o processo seguinte de queima.

Figura 6.9 - Os grânulos colocados na matriz de conformação possuem um empacotamento inicial. Neste empacotamento há os espaços denominados por intragranular, os espaços entre os grãos de alumina, e os intergranular, os vazios que surgem do próprio empacotamento dos grânulos. Também surgem novas aglomerações de cristais de sacarose de grânulos diferentes. Ao aplicar pressão há uma redução dos espaços intragranular e intergranular, devido ao escorregamento e rearranjo das partículas e, também, a contração dos cristais de sacarose pela pressão.

6.2.4 Processo de Secagem e de Sinterização

O passo seguinte à conformação é o processo de queima. Consiste primeiramente em eliminar a sacarose e o PVB da cerâmica para o processo final de sinterização. Por isso, é

necessário saber de antemão como a sacarose e o PVB se decompõem com a temperatura para programar a temperatura do forno.

A sacarose funde entre 169-170°C (dado fornecido pelo fabricante), por isso, a cerâmica foi colocada, coberta por amido de mandioca, numa estufa para fundir e remover parcialmente a sacarose diminuindo o risco de fratura das peças no processo de degradação da sacarose. As cerâmicas são cobertas por amido de mandioca para ajudar na absorção da sacarose fundida durante a extração.

A curva de aquecimento da estufa utilizada é apresentada na figura 6.10. Optou-se por aumentar aproximadamente 20°C por dia, a partir de 100 até 200°C (temperatura máxima onde o amido de mandioca se degrada), tempo suficiente para a saída máxima da sacarose fundida pelo processo de difusão.

A massa inicial de sacarose em toda cerâmica era de aproximadamente 12g e no final do processo de secagem era de 4g, ou seja, uma eliminação de aproximadamente 66%.

Figura 6.10 - Curva de aquecimento da estufa para secagem da cerâmica.

A figura 6.11 mostra a curva de análise termogravimétrica (TGA) da sacarose. Em torno de 243°C começa a queima da sacarose:

Pode haver também a decomposição da sacarose em carvão mais água e em seguida ocorrer à queima do carvão:

Portanto, os cristais de sacarose são eliminados na forma de gás carbônico e vapor de água. A TGA só foi realizada até 600°C, temperatura na qual restaram apenas 5,7% da massa inicial de sacarose.

Figura 6.11 - Curva termogravimétrica da sacarose retiradas da dissertação de mestrado de Francisco Henrique Monaretti⁵².

A figura 6.12 (b) mostra a TGA para o PVB. Nela, observa-se que em aproximadamente 212°C começa a degradação do PVB e em 600°C já foi volatilizado completamente. O mecanismo de decomposição do PVB, numa atmosfera Ar, é bastante complexo, mas numa visão geral o que ocorre é a oxidação do polímero gerando principalmente butanal, hidrocarbonetos, CO₂ e água, os quais são eliminados na forma de

gás⁵³ (figura 6.12(a)). Parte do PVB é também decomposto em carvão como para a sacarose, o qual depois é oxidado com O₂ sendo eliminado como CO₂ gasoso.

Figura 6.12 - (a) A degradação térmica do PVB é dada principalmente pela decomposição em butanal, hidrocarbonetos, água e gás carbônico. (b) Curva termogravimétrica do PVB retiradas da dissertação de mestrado de Francisco Henrique Monaretti⁵².

Conhecendo as temperaturas de decomposição e as perdas de massa da sacarose e do PVB, foi possível programar a temperatura do forno para eliminar os compostos orgânicos e sinterizar a cerâmica (figura 6.13). Optou-se por elevar gradualmente a temperatura de 150°C para 600°C em 5h e 30min, faixa de temperatura onde há maior perda de massa da sacarose e do PVB (o qual é eliminado completamente a 600°C). Depois, aumentou-se a temperatura de 600 para 1200°C, em 2h, para decompor o restante da

sacarose. E para finalizar, a temperatura foi aumentada até 1500°C e mantida por 1h para realizar a sinterização, processo no qual o pó de alumina se funde por coalescência resultando no aumento de densidade e resistência mecânica, mas diminuindo a porosidade. É importante notar que essa sinterização a 1500°C em 1h é suficiente para a cerâmica ganhar a resistência mecânica sem fechar os poros.

Figura 6.13 - Curva de aquecimento para remoção do PVB e da sacarose através da degradação térmica e para sinterização da cerâmica a 1500°C durante 1 hora.

Após todo esse processo as cerâmicas porosas estiveram prontas com as dimensões, em média, de $\varnothing 21 \times 32$ mm com uma massa de aproximadamente 28g.

A imagem pictórica do processo de queima é mostrada na figura 6.14. A cerâmica conformada é colocada inicialmente na estufa onde é eliminado 66% da massa de sacarose. Depois, no forno, ao atingir 1200°C, é garantido que o PVB e a sacarose foram expulsos completamente deixando os espaços vazios que eram ocupados por eles. Assim, os espaços vazios devido aos cristais de sacarose serão os poros induzidos e os espaços vazios intragranular e intergranular formaram os poros intrínsecos chamados de poros de primeira geração (PPG) e poros de segunda geração (PSG), respectivamente. No final do processo, ao

atingir os 1500°C, existe a coalescência dos grãos de alumina, onde há uma redução dos poros.

Coalescência refere-se a difusão atômica para o ponto de contato (menor estado energético) formando um pescoço no ponto de contato.

Figura 6.14 - Os espaços vazios intragranular e inter formaram, respectivamente, os poros de primeira geração (menores) e de segunda geração (maiores). Esses são os poros intrínsecos da preparação da cerâmica.

6.2.5 Distribuições de Tamanhos de Poros e Cerâmicas Preparadas

Como foi mencionado anteriormente, devido à escolha de 50% de volume de agente porogênico, os poros não são gerados apenas por cristais isolados, mas também aglomerados deles. Esse fato pode ser observado pelas imagens de MEV, da figura 6.15, de cortes, com serra adiamantada, da cerâmica chamada de 100G, preparada com 100% de grânulos G. Nelas observam-se os poros com forma não convexa como era esperado para os cristais de sacarose.

Figura 6.15 - MEV da cerâmica 100G onde se destacam os poros induzidos gerados pelos cristais de sacarose isolados, pelo aglomerado deles e por cristais quebrados.

Com todas as informações descritas até aqui, é possível construir uma imagem da distribuição total de tamanho de poros para as amostras 100P (cerâmica preparada 100% com grânulos P) e 100G (figura 6.16). Haverá os poros intrínsecos de menor dimensão onde

pode haver alguma diferença, de 100P para 100G, os quais dependem da aglomeração dos grãos de alumina no grânulo (PPG) e do tamanho dos grânulos que interferem no empacotamento dos mesmos (PSG). Poderão existir alguns poros devido à quebra dos cristais no processo de fabricação e haverá a distribuição de tamanho de poros maiores referida aos poros induzidos.

Figura 6.16 - Distribuições de todos os poros esperados nas cerâmicas 100P e 100G.

Focando nos poros induzidos, para a cerâmica 100P, considerando os poros gerados pelas aglomerações dos cristais de sacarose, será observada uma distribuição de tamanho de poro com moda dada por R_P menor que a moda R_G da distribuição de 100G, como ilustra a figura 6.16.

Suponhamos agora que seja fabricada uma cerâmica composta com 50% de grânulo P e 50% com G. Neste caso, haverá aglomerações formadas por cristais P e G. Portanto, essa cerâmica será constituída pelo espaço amostral das aglomerações P-P, P-G e G-G, o que resulta numa distribuição de tamanho de poros que engloba as distribuições das cerâmicas 100P e 100G com moda intermediária a elas, como mostra a figura 6.17.

Figura 6.17 - Para uma cerâmica preparada com 50% de grânulos P e 50% com G, devido a aglomerações P-G, haverá a formação de uma distribuição que engloba as distribuições de 100P e 100G, mas com moda intermediária a elas.

Seguindo o mesmo raciocínio, a fabricação de uma cerâmica com 75% de grânulo P e 25% de G terá, devido à porcentagem de aglomerações P-P, P-G e G-G, uma distribuição de tamanho de poros com moda intermediária as cerâmicas 100P e 50P50G. Do mesmo modo, uma cerâmica 25% de P e 75% de G terá a distribuição de tamanho de poros com moda intermediária as cerâmicas 50P50G e 100G, como mostra a figura 6.18.

A partir desse princípio, para os estudos, foram preparadas as cerâmicas 100P, 75P25G, 50P50G, 25P50G e 100G para obter os meios porosos com as várias distribuições de tamanho de poros (figura 6.19) e mais uma cerâmica pura, sem a adição de agente porogênico, para análise da porosidade intrínseca.

Após prontas as cerâmicas, foi necessário lixar, com uma lima adiamantada, para remoção da camada externa que se comporta como uma película impermeável dificultando a penetração da água na cerâmica.

Figura 6.18 - Amostras preparadas com quantidades diferentes de P e G deslocam a moda da distribuição de tamanho de poro conforme a porcentagem.

As cerâmicas lixadas foram então saturadas com água e então aplicadas aos estudos de RMN. Após este, foram cortadas com serra de diamante utilizando a parte plana para fazer as imagens de MEV e a sobra do corte utilizada para a PIM.

Os resultados de RMN, MEV e PIM para as cerâmicas preparadas serão apresentados e discutidos no próximo capítulo.

Figura 6.19 - Distribuições de tamanho de poro esperadas para as amostras 100P, 75P25G, 50P50G, 25P75G e 100G.

7. Resultados e Discussões

Neste capítulo são mostrados os resultados obtidos por RMN, MEV e PIM das cerâmicas preparadas, conforme planejado e descrito no capítulo 6. Na primeira seção deste, determinou-se os parâmetros para a CPMG, através da cerâmica 100P, os quais foram aplicados para todos os experimentos de RMN. Assim, obteve-se a distribuição de T_2 para a cerâmica pura com o objetivo de compará-la com os primeiros resultados obtido por Borgia e colaboradores em 1996. Em seguida, foram então estudadas as cerâmicas com poros induzidos observando a variação das distribuições de T_2 e comparando-as com as distribuições de tamanhos de poros discutidas no capítulo 6. Para finalizar, foi estudada a cerâmica híbrida para confirmar a presença de aglomerações P-G.

7.1 Tempo entre Ecos

Um parâmetro importante num experimento de CPMG é o tempo entre os ecos de spins (2τ), pois é ele que define o menor tempo T_2 detectado. “O fim” de um decaimento exponencial é normalmente definido como sendo cinco vezes o tempo característico do decaimento ($5 \cdot T_2$), corresponde a 0,7% da amplitude inicial. Ou seja, o menor tempo detectado de T_2 (T_{2min}) será 10 vezes 2τ , tempo onde se adquire no mínimo dois pontos do decaimento:

$$T_{2min} = 10 \cdot 2\tau \quad (7.1)$$

Para a escolha do tempo ao eco, foi utilizada a cerâmica 100P por conter uma distribuição de T_2 intermediária aos limites, pura e 100G. A amostra foi saturada com água mili-q e obtida suas distribuições de T_2 , dadas pelas CPMGs, para tempos entre ecos de 400 a 2000 μ s. Estes resultados são apresentados na figura 7.1.

Figura 7.1 - Distribuições de T_2 para diferentes tempos entre ecos. Observa-se que a partir de $1500\mu s$ há uma desvalorização do primeiro pico porque o primeiro pico encontra-se com tempos de relaxação menor que o T_{2min} que é de $0,015s$ para esse tempo entre ecos.

Analisando o gráfico observou-se que a partir de $1500\mu s$ começa a ter uma desvalorização significativa do primeiro pico (da esquerda, de menor T_2) porque o T_{2min} é igual a $0,015s$.

O número máximo de ecos é limitado pelo número de *loops* permitidos pelo espectrômetro que é de 16383. Para confirmar que não há *off-set* e definir o zero para a inversão matemática, é importante adquirir o decaimento total da magnetização transversal. Como o tempo máximo da distribuição de T_2 foi em torno de $2,6s$, foi necessário obter ecos até o tempo de $13s$ ($5T_{2max}$).

A partir dessas limitações escolheu-se $800\mu s$ para o tempo entre os ecos, valor que não há a desvalorização do primeiro pico ($T_{2min}=0,008s$) e valor para qual é adquirido todo decaimento com 16383 ecos ($800\mu s \times 16383 = 13,1s$). A figura 7.2 (a) mostra o decaimento obtido pela sequência CPMG para o tempo entre ecos de $800\mu s$, onde se observa claramente que a magnetização relaxa até se anular. Esse tempo entre ecos foi utilizado para todas as sequências de CPMG deste trabalho.

Como mencionado no capítulo 5, as distribuições de T_2 foram obtidas pelo programa invLaplace, onde a escolha do parâmetro de suavização α foi escolhido igual a 1000 a partir do gráfico da figura 7.2 (b). Pelo gráfico se observou que 1000 é o pior resultado entre os melhores como sugere o princípio da parcimônia. Como para todas as amostras a relação sinal/ruído foi próxima, permitiu-se a escolha do mesmo α facilitando a comparação entre os resultados.

Figura 7.2 - Foi escolhido um tempo entre ecos de $800\mu\text{s}$ e um total de 16380 ecos para obter o decaimento total da magnetização transversal que ocorre em torno de 13s.

A relaxação de núcleos de ^1H de moléculas de água confinada tem uma taxa de relaxação, discutida no capítulo 4, dada por

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \rho_2 \frac{S}{V} + \frac{D(\gamma \cdot G \cdot 2\tau)^2}{12} \quad (7.2)$$

onde o primeiro termo da segunda parte da equação é taxa de relaxação *bulk* (interação entre os spins das moléculas de água no *bulk*, descrita no capítulo 4), o segundo refere-se a interação dos spins com a superfície do poro e o último a taxa de relaxação devido a difusão dos núcleos no campo não homogêneo.

A imagem simplificada do gradiente G causado pela diferença de susceptibilidade magnética na interface sólido-líquido pode ser construída através do gradiente de campo magnético causado por um grão de alumina esférico no meio líquido como mostra a figura 7.3. A região com maior gradiente para este caso é dado por^{54,55}:

$$G \approx \frac{B_0 \Delta\chi}{4R} \quad (7.3)$$

onde B_0 é o campo magnético estático aplicado, $\Delta\chi = \chi_{Al_2O_3} - \chi_{H_2O}$ é a diferença entre a susceptibilidades da alumina ($\chi_{Al_2O_3} \approx -4,6 \cdot 10^{-6}$)⁵⁶ e da água mili-q ($\chi_{H_2O} \approx -9,1 \cdot 10^{-6}$), e R ($\approx 0,4 \mu m$) é o raio do grão suposto esférico.

Figura 7.3 - A introdução de um grão de alumina na água gera um gradiente de campo magnético devido a diferença de susceptibilidade magnética entre os dois meios.

Portanto, como os experimentos foram executados num campo $\vec{B}_0$ de baixa intensidade, 0,047T, o gradiente interno devido a diferença de susceptibilidade magnética na interface líquido-sólido para a cerâmica será da ordem de grandeza:

$$G \approx 0,13.T.m^{-1} \quad (7.4)$$

Desta forma, com a escolha de 800 μ s para 2τ , a taxa de relaxação dada pela difusão, terceiro termo da equação 7.2, será da ordem de:

$$\frac{1}{T_{2D}} \approx 1,43.10^{-2} s^{-1} \quad (7.5)$$

E assim, sendo $T_{2D} \approx 70$ s, o termo de relaxação devido à difusão pode ser desprezado quando comparado com os termos de relaxação *bulk* ($T_{2B} \approx 2,26$ s) e superficial:

$$\frac{1}{T_2} \approx \frac{1}{T_{2B}} + \rho_2 \frac{S}{V} \quad (7.6)$$

7.2 Cerâmica Pura

O primeiro material estudado foi a cerâmica pura para comparar com os resultados obtidos por Borgia e colaboradores ⁷, que analisaram a porosidade intrínseca das cerâmicas em função da temperatura de sinterização através de medidas de distribuição de T_1 .

A imagem de MEV de uma ruptura da cerâmica é mostrada na figura 7.4, onde se destacam os grãos de alumina que formam a cerâmica.

Figura 7.4 - MEV da ruptura da cerâmica pura onde se observa os grãos de alumina que constituem a cerâmica.

Realizou-se PIM da cerâmica pura, onde se obteve uma porosidade de $(16 \pm 1)\%$ e dois picos de distribuições de tamanho dos poros intrínsecos (figura 7.5). Nota-se que o primeiro pico em $0,1\mu\text{m}$ corresponde aos PPG, pois possuem menor tamanho, e o segundo em $0,4\mu\text{m}$ está relacionado aos PSG, os quais têm maior tamanho.

Figura 7.5 - PIM da cerâmica pura onde se obteve porosidade de $(16 \pm 1)\%$ e tamanho dos poros intrínsecos da ordem de $0,1\mu\text{m}$ para PPG e $0,4\mu\text{m}$ para PSG.

Para os experimentos de RMN realizados neste trabalho, a amostra deve ser saturada completamente com água. Para isto, a cerâmica foi submersa em água mili-q e colocada num sistema de vácuo. Mediu-se a massa da cerâmica seca, $m_{seca}=(38,20\pm0,01)\text{g}$, e saturada com água, $m_{saturada}=(39,94\pm0,01)\text{g}$. A porosidade é definida pelo volume de água que penetrou (volume de poros atingidos) dividido pelo volume total da cerâmica (alumina e poros):

$$Porosidade = \frac{(m_{saturada} - m_{seca})}{V_{cerâmica} \rho_{H_2O}} \quad (7.7)$$

A partir da altura, $h=(21,0\pm0,5)\text{mm}$, e do diâmetro da cerâmica, $d=(29,0\pm0,5)\text{mm}$, foi encontrado o volume total e, desta forma, determinou-se a porosidade dada pela intrusão de água de $(13\pm1)\%$. Comparando com os $(16\pm1)\%$ de porosidade dados pela PIM pode-se dizer que o sistema de vácuo permitiu saturar satisfatoriamente a cerâmica com água.

Obteve-se o decaimento multiexponencial da relaxação transversal pelo experimento de CPMG e através do programa invLaplace se determinou a distribuição de tempo de relaxação transversal para a cerâmica pura. O mesmo foi feito para um frasco contendo apenas água mili-q e ambos os gráficos são apresentados na figura 7.6. Observou-se apenas um pico para cerâmica pura, assim como obtido por Borgia, mas suas medidas foram para T_1 . Esse pico em torno de 0,053s corresponde à porosidade intrínseca, a água que permeia toda a cerâmica. Há apenas um pico porque os PPG e PSG possuem a mesma grandeza de tamanho não sendo separáveis pela técnica utilizada em RMN.

Para água mili-q era esperado apenas um pico como previsto pelo modelo BPP, discutido no capítulo 4. O valor de 2,26s está próximo ao calculado teoricamente, 2,7s, e de acordo com resultado de 2,3s encontrado pelos idealizadores do modelo BPP¹³.

Figura 7.6 - Distribuições de tempo de relaxação transversal T_2 para a cerâmica pura e para água mili-q.

Como mencionado no capítulo 5, a PIM é útil para analisar principalmente as interconexões (gargantas) entre os poros. Através desse raciocínio a maioria dos trabalhos considera esses poros no formato cilíndrico (canículos) ^{4,57}. Supondo que os poros intrínsecos são canículos de abertura aproximadamente $0,2\mu m$, valor da mediana dos poros dado pela PIM, a relação S/V será dada por ^{4,57}:

$$\frac{S}{V} \approx \frac{1}{D_{médio}} = \frac{1}{0,2\mu m} = 5\mu m^{-1} \quad (7.4)$$

Assim, a partir da equação 7.6 e utilizando $T_{2B}=2,26s$ (tempo de relaxação *bulk* é dado pelo encontrado para água mili-q), determinou-se a relaxatividade superficial transversal para a cerâmica:

$$\frac{1}{0,053s} = \frac{1}{2,26s} + \rho_2 5\mu m^{-1} \Rightarrow \rho_2 \approx 3,7\mu m.s^{-1} \quad (7.5)$$

O valor encontrado para ρ_2 é compatível com o valor de $3\mu\text{m.s}^{-1}$ para relaxatividade superficial longitudinal, ρ_1 , encontrada por Brown e colaboradores⁵⁸. A relaxatividade transversal e longitudinal não são necessariamente iguais, elas podem diferenciar porque alguns efeitos de relaxação da superfície podem ser mais eficientes para uma componente da magnetização do que para a outra.

Esses resultados mostraram-se coerentes para RMN e a PIM confirmando que os equipamentos eram adequados para prosseguir com estudos das cerâmicas com a adição do agente porogênico.

7.3 Cerâmicas com Poros Induzidos

Após analisada a cerâmica pura, convencionou-se primeiro o estudo das cerâmicas: 100P e 100G. Como descrito no capítulo 6, a seleção dos cristais de sacarose é feita através de peneiras com aberturas diferentes para definir um limite inferior e um superior para o tamanho dos cristais. A amostra 100P significa que ela foi preparada com 100% dos cristais de sacarose com tamanho P, peneira inferior de abertura $38\mu\text{m}$ e superior de $150\mu\text{m}$, e 100G com 100% de cristais tamanho G, peneiras de abertura $300\mu\text{m}$ para limite inferior e $600\mu\text{m}$ para o superior. Estas foram então saturadas com água de acordo com o procedimento já descrito e obtidas suas distribuições de T_2 que estão mostradas na figura 7.7.

Tanto para 100P e 100G se observa dois picos. Nota-se que o primeiro pico corresponde a poros intrínsecos da cerâmica já que quando comparados com a cerâmica pura apresentam a mesma distribuição de T_2 . O segundo pico corresponde à porosidade induzida, gerada pela adição do agente porogênico e, como se esperava, o tempo de relaxação para a cerâmica 100G é maior que para 100P porque contém poros maiores.

Esperava-se também, devido à diferença dos tamanhos dos poros induzidos gerados por cristais de sacarose G em relação aos poros intrínsecos, que os dois picos estivessem mais separados com o vale entre eles passando pelo zero. Esse tempo intermediário pode

vim de poros menores gerados pelos cristais de sacarose que quebraram no processo de fabricação.

Figura 7.7 - Distribuições de tempos de relaxação transversal T_2 para a cerâmica pura, 100G e 100P. Nota-se que os primeiros picos correspondem à porosidade intrínseca da cerâmica enquanto que o segundo pico corresponde aos poros induzidos gerados pela adição de agente porogênico.

Para testar a confiabilidade do processo de fabricação das cerâmicas, foram preparadas mais duas cerâmicas 100P e 100G. A comparação entre elas é mostrada na figura 7.8. Observou-se que os poros induzidos correspondem satisfatoriamente para ambas as fabricações, mas os poros intrínsecos que estão relacionados com o empacotamento dos grãos de alumina e dos grânulos não correspondem perfeitamente. Tais problemas podem estar relacionados também a quebra dos cristais na fabricação gerando poros menores e com a velocidade e pressão da prensagem na uniaxial e na isostática que não há um controle tão rigoroso nas prensas utilizadas.

Um fato também a ser observado é que, quando foram realizadas as medidas, o campo do magneto tinha uma pequena oscilação que já foi solucionada, fato que na

aquisição do decaimento pela CPMG para tempos curtos (mais susceptíveis) poderia causar pequenas variações.

Figura 7.8 - Distribuições de T_2 para amostras preparadas separadamente para verificar a reprodutibilidade da cerâmica. Notou-se que os poros induzidos correspondem satisfatoriamente enquanto que os poros intrínsecos não houve tanto controle.

Com uma reprodutibilidade satisfatória no processo de fabricação para porosidade induzida, foram então preparadas mais as cerâmicas 75P25G, 50P50G e 25P75G. As distribuições de T_2 para as cinco amostras e para a cerâmica pura são apresentadas na figura 7.9. O comportamento dos picos é exatamente como o esperado. Todas as cerâmicas apresentam dois picos com o primeiro localizado na mesma região de tempo que corresponde à porosidade intrínseca e o segundo pico se desloca começando com 100P com o menor tempo T_2 e crescendo conforme o aumento da porcentagem de grânulo G, de acordo com o discutido anteriormente.

Figura 7.9 - Distribuições de T_2 para as amostras preparadas onde se observa que o primeiro pico corresponde à porosidade intrínseca, estão todos dentro da distribuição de T_2 para a cerâmica pura e o segundo pico se desloca conforme a porcentagem das misturas de grânulo P e G no processo de fabricação.

Novamente para verificar a saturação das amostras pelo sistema de vácuo, foram comparadas as medidas de porosidade por intrusão de água e de mercúrio para as amostras 100P, 50P50G e 100G, tabela 7.1. Concluiu-se que as cerâmicas foram satisfatoriamente saturadas pela proximidade dos resultados experimentais, mas observou-se que a porosidade induzida não atingiu a calculada inicialmente de 50%. Isso ocorreu porque os cristais de sacarose diminuem na prensagem do processo de conformação e durante a sinterização ocorre uma retração dos espaços vazios deixado pelos cristais. Pela amplitude dos picos, aproximadamente 0,2 e 1 para os poros intrínsecos e induzidos, respectivamente, conclui-se que, dos 34% da porosidade total, aproximadamente 28% corresponde a porosidade induzida e 6% a porosidade intrínseca. Houve uma redução de 16% de porosidade induzida em relação à calculada inicialmente.

Tabela 7.1 - Tabela da porosidade das cerâmicas 100P, 100G e 50P50G dadas pela intrusão de água e de mercúrio.

Cerâmica	Porosidade por Intrusão	
	de Água (± 1)	de Mercúrio (± 1)
100P	32	35
50P50G	33	34
100G	36	39

Na figura 7.10 está apresentado o gráfico da PIM para as amostras 100P, 50P50G e 100G. O primeiro pico que corresponde aos PPG não sofreu significativa alteração para nenhuma das amostras, correspondem ao empacotamento dos grãos de alumina no grânulo. O segundo pico ligado aos PSG teve um alargamento e um deslocamento.

Figura 7.10 - Distribuições dos tamanhos de poros intrínsecos (formato de canículos) para as cerâmicas Pura, 100P, 50P50G e 100G. Observa-se que os PPG manteve-se praticamente constantes e que houve um deslocamento e alargamento para os PSG para 100P em relação a Pura e uma distribuição bimodal para 50P50G e 100G.

Como foi discutido anteriormente, os grânulos G (<600µm) são predominantemente, em tamanho, maiores que os grânulos P (<300µm), os quais são maiores que os grânulos Puros (<180µm). Observando o gráfico conclui-se que o empacotamento dos grânulos P, predominantemente maiores que os grânulos Puros, geram PSG maiores em relação à cerâmica Pura, como é previsto nas teorias de empacotamento de partículas. Já pelos gráficos das cerâmicas 100G e 50G50P, nota-se que o empacotamento dos grânulos G gera uma distribuição bimodal de PSG, o que também pode ocorrer dependendo das distribuições de tamanho dos grânulos.

A fim de estimar os tamanhos dos poros induzidos das cerâmicas nas imagens de MEV, foram traçados os eixos maiores e menores dos contrastes nas imagens de MEV julgados poros, como mostra a figura 7.11.

Através de um programa foi determinada o maior e o menor diâmetro do poro e, a partir desses, calculou-se o diâmetro médio para cada poro:

$$D_{médio} = \frac{D_{maior} + D_{menor}}{2} \quad (7.6)$$

Os histogramas da figura 7.12 mostram as distribuições de diâmetros médios para um total de aproximadamente 135 poros classificados para quatro imagens de MEV de cada cerâmica. E de acordo com o que se esperava, obteve-se uma distribuição aproximadamente gaussiana, numa escala logarítmica, de tamanho de poro nas quais a mediana é de 100µm para 100G e 40µm para 100P.

A mediana esperada, definida pelas peneiras, para os cristais G era de 450µm e 94µm para os cristais P, ou seja, novamente foi observado que houve a compressão dos cristais no processo de prensagem e sinterização.

Figura 7.11 - Imagens de MEV onde os poros foram seleccionados e traçado seu eixo maior e menor.

Figura 7.12 - Distribuições de diâmetro médio dos poros classificados para as cerâmicas 100P, 50P50G e 100G.

Supondo então que os poros classificados são esféricos, a relação S/V será dada por

$$\frac{S}{V} = \frac{6}{D_{médio}} \quad (7.7)$$

Espera-se que o valor da mediana da gaussiana corresponda ao máximo do pico da distribuição de T_2 para os poros induzidos. Então, utilizando a mediana da gaussiana na equação 7.7 e aplicando esse resultado e o tempo de relaxação do pico dos poros induzidos (figura 7.13) na equação 7.6, calculou-se a relaxatividade superficial transversal, os quais estão apresentados na tabela 7.2.

Figura 7.13 - Distribuições de T_2 destacando o valor de tempo do pico dos poros induzidos para as cerâmicas 100P, 50P50G e 100G.

O valor determinado para relaxatividade foi de $(12 \pm 3) \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, resultado maior que o obtido anterior de $3,7 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ para a cerâmica pura. Neste caso há explicação plausível é que a forma de obter a relação S/V a partir das imagens de MEV não é tão apropriada ou que o aumento dado está relacionado com as impurezas deixadas pela sacarose na parede do poro e restígios de carbono, na forma grafite, da queima.

Tabela 7.2 - Tabela com a relação S/V , T_2 e ρ_2 calculado para os poros induzidos das cerâmicas 100P, 50P50G e 100G.

Cerâmica	$D_{\text{médio}} (\mu\text{m})$	Relação $S/V (\mu\text{m}^{-1})$	$T_2 (\text{s})$	$\rho_2 (\mu\text{m s}^{-1})$
100P	40	0,15	0,38	15
100G	100	0,06	1,02	9

7.4 Cerâmica Híbrida

Com o intuito de confirmar a presença da distribuição intermediária formada pelo aglomerado P-G na cerâmica 50P50G, foi preparada uma cerâmica híbrida com 50% de grânulo P e 50% de grânulo G sem a mistura deles como exemplificado na figura 7.14.

Figura 7.14 - Cerâmica híbrida feita com 50% de grânulo G e 50% de P sem que houvesse a mistura.

O esperado para a distribuição de tamanho de poro, para cerâmica híbrida, é dois picos devido às distribuições de aglomerações P-P e P-G com um pequeno vale entre eles, pela ausência de aglomerações P-G, como ilustra a figura 7.15. Diferente de 50P50G que é um pico intermediário como descrito no capítulo 6: distribuição de tamanhos dada pelas aglomerações P-P, P-G e G-G.

Figura 7.15 - Distribuição de tamanho de poro esperada para a cerâmica híbrida.

Saturando a amostra híbrida com água mili-q e executando o experimento de CPMG, obteve-se o decaimento multiexponencial da relaxação transversal. Para fazer a

transformação inversa do decaimento optou por aumentar o número de pontos de 100, valor utilizado para as transformadas anteriores, para 200, aumentando assim a resolução dos picos (o número de pontos que define a resolução da transformada inversa foi discutida no capítulo 5 onde é apresentado o programa invLaplace). O mesmo tratamento com 200 foram feitos para as amostras 100P, 50P50G e 100G e todos os resultados estão apresentados na figura 7.16.

O resultado está de acordo com esperado, apareceram dois picos com um vale para a cerâmica híbrida os quais correspondem exatamente aos picos de T_2 para os aglomerados P-P e G-G. Observa-se também que a cerâmica 50P50G manteve-se como um pico intermediário confirmando a presença de aglomerações P-G.

Nota-se uma diferença de amplitude entre os picos para os poros induzidos da cerâmica híbrida. Lembrando que as porosidades para as cerâmicas 100P e 100G foram de 32 e 36% (saturada com água), respectivamente, portanto, a relação esperada entre as amplitudes era de 89%. A amplitude do pico para G-G, devido a normalização, é 1 e para P-P é 0,76, ou seja, uma relação de 76% de amplitude.

Figura 7.16 - Distribuição de T_2 para a cerâmica híbrida na qual se observa a presença dos dois picos correspondentes as cerâmicas P e G, enquanto que para a cerâmica 50P50G possui apenas um pico intermediário.

Assim, terminam-se os resultados obtidos neste trabalho e concluí-se que foram obtidos os principais dados para compreender a estrutura porosa das cerâmicas aqui estudadas. Como surge a porosidade intrínseca e como é a forma final dos poros provenientes da intrusão do agente porogênico no preparo da cerâmica.

8. Conclusões e Perspectivas

Os resultados obtidos mostraram que a RMN é uma poderosa ferramenta para o estudo das cerâmicas porosas. Com a aplicação da sequência de pulsos CPMG obtiveram-se os decaimentos multiexponenciais da relaxação da magnetização transversal para as seis cerâmicas preparadas obtendo as distribuições de tempo T_2 coerentes com as distribuições de tamanhos de poros premeditados na preparação.

Pelo uso de um baixo campo estático de 0,047T (2MHz para os núcleos de ^1H), padrão nos estudos de rochas petrolíferas, foi possível desprezar o termo de relaxação devida a difusão, $T_{2D} \approx 70\text{s}$ (para a cerâmica estudada, grãos de alumina de aproximadamente $0,4\mu\text{m}$) muito maior que $T_{2B} \approx 2,26\text{s}$, facilitando a interpretações dos resultados e a determinação do coeficiente de relaxatividade superficial.

A primeira amostra estudada foi a cerâmica pura, preparada sem a adição do agente porogênico. Obteve-se apenas um pico na distribuição de T_2 , assim como Borgia e colaboradores observaram para T_1 ⁷. Na PIM observaram-se dois picos para distribuições de tamanhos de poros intrínsecos como era esperado do processo de fabricação: PPG e PSG. A partir desses, supondo que os poros induzidos eram canículos, determinou-se a relaxatividade superficial, $\rho_2 \approx 3,7\mu\text{m.s}^{-1}$, valor próximo ao valor tabelado de $\rho_1 = 3\mu\text{m.s}^{-1}$ para a alumina⁵⁸. Essas coerências entre os resultados obtidos para a cerâmica pura, com trabalhos passados, mostraram que os equipamentos estavam preparados para os estudos das cerâmicas especiais (com adição de agente porogênico).

As distribuições T_2 para as cerâmicas 100P e 100G mostraram coerência com o previsto pelo fato de mostrarem dois picos, o primeiro correspondendo à porosidade intrínseca, apresentaram na mesma faixa de tempo para a distribuição de T_2 da cerâmica pura, e o segundo com máximo em 0,38s para 100P e 1,02s para 100G também de acordo com o esperado: maior o tamanho do poro, maior o tempo de relaxação. Depois, foram preparadas mais duas cerâmicas: 100P e 100G. Os picos de T_2 para os poros induzidos coincidiram satisfatoriamente confirmando a reprodutibilidade do processo de fabricação.

As distribuições de tamanho de poros adquiridas pelas imagens de MEV, para as cerâmicas 100P e 100G, mostram-se plausíveis com os resultados mesmo tratando de um

método não muito apropriado. A partir dessas distribuições obteve-se novamente a relatividade superficial $p_2=(12\pm3)\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, valor superior ao encontrado anterior. A explicação factível para o aumento foi que a queima da sacarose deixou impurezas na superfície dos poros induzidos.

Com a reprodutibilidade satisfatória no processo de fabricação para porosidade induzida, foram então preparadas mais as cerâmicas 75P25G, 50P50G e 25P75G. Todas as cerâmicas apresentaram os dois picos com o primeiro localizado na mesma região de tempo que corresponde à porosidade intrínseca e o segundo pico se deslocando começando com 100P com o menor tempo T_2 e crescendo conforme o aumento da porcentagem de grânulo G, confirmando que se obtiveram diferentes distribuições de tamanhos de poros como era o objetivo deste trabalho.

Foram realizadas, também, a PIM das cerâmicas 100P, 50P50G e 100G. A conclusão final foi que os PPG não se alteraram porque dependem somente das aglomerações dos grãos de alumina no grânulo, mas os PSG sofreram alterações porque estão relacionados com os tamanhos dos grânulos que são diferentes para Puro ($<180\mu\text{m}$), P ($<300\mu\text{m}$) e G ($<600\mu\text{m}$).

Por último, foi preparada a cerâmica híbrida, metade feita com G e outra com P sem a mistura. Obteve-se dois picos para distribuição de T_2 para os poros induzidos o que confirmou a presença das aglomerações P-G no processo de fabricação para cerâmicas com misturas.

Por fim, concluiu-se então que foram reunidos os resultados necessários para compreender como são conformados os poros a partir do agente porogênico podendo fabricar cerâmicas com distribuições de tamanhos de poros conforme desejado.

As perspectivas deste trabalho são principalmente três. A primeira é melhorar o processo de fabricação introduzindo os cristais de sacarose apenas no processo de conformação da cerâmica evitando a quebra dos cristais e, também, fazer a PIM dessas novas, notando que para esse caso a distribuição de tamanhos dos grânulos será a mesma, podendo comparar com a PIM obtida nesse trabalho, grânulos com tamanhos diferentes. Pode-se fazer imagens de MEV com Energia Dispersiva (EDS) para analisar as impurezas na superfície do poro deixada pela queima do agente porogênico e medidas de permeabilidade

que são informações uteis para as aplicações da cerâmica no processo de filtragem e como escafoldes.

A segunda é diminuir a fração de partículas de agentes porogênicos para obter poros isolados podendo fazer o estudo de poros de formatos diferentes ao utilizar agentes porogênicos com forma geométrica diferente como, por exemplo, negro de fumo que possui uma forma bastante esférica. Ao diminuir a fração volumétrica de partículas de sacarose pode-se facilmente estreitar a faixa de peneiras obtendo distribuição de tamanho de cristais de sacarose mais estreita e verificar se o mesmo comportamento acontece com a distribuição de T_2 .

A última e terceira perspectiva é adicionar impurezas paramagnéticas ao pó alumina, aumentando as suas impurezas, e verificar se os tempos de relaxação diminuem e qual o comportamento com relação a quantidade e tipos de impurezas.

REFERÊNCIAS

- 1 BROWN, R. J. S.; FATT, I. Measurements of fractional wettability of oilfield rocks by the nuclear magnetic relaxation method. **Transactions of the American Institute of Mining and Matallurgical Engineers**, v. 207, n. 11, p. 262-264, 1956.

- 2 BROWNSTEIN, K. R.; TARR, C. E. Spin-lattice relaxation in a system governed by diffusion. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 26, n. 1, p. 17-24, 1977.

- 3 BROWNSTEIN, K. R.; TARR, C. E. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells. **Physical Review A**, v. 19, n. 6, p. 2446-2453, 1979.

- 4 DUNN, K. -J.; BERGMAN, D. J. **Nuclear magnetic resonance**: petrophysical and logging applications. New York: Pergamon, 2002. 293 p. ISBN 0-08-043880-6.

- 5 COATES, G. R.; XIAO, L.; PRAMMER, M. G. **NMR logging**: principles & applications. Houston: Halliburton Energy Services, 1999. 234p. ISBN 0-96-790260-6.

- 6 SIGMUND, E. E.; CHO, H.; CHEN, P.; BYRNES, S.; SONG, Y.-Q.; GUO, X. E.; BROWN, T. R. Diffusion-based MR methods for bone structure and evolution. **Magnetic Resonance in Medicine**, v. 59, n. 1, p. 28-39, 2008.

- 7 BORGIA, G. C.; FANTAZZINI, P.; PALMONARI, C.; TIMELLINI, G. Ceramic microstructure detected by NMR relaxation and imaging of fluids in the pores. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 14, n. 7-8, p. 899-901, 1996.

- 8 DELCOLLE, R. **Projeto e manufatura de membranas cerâmicas via prensagem isostática para separação de emulsões óleo vegetal/água por microfiltração tangencial**. 2010. 147p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

- 9 CAMILO, C. C. **Escafolds para implantes ósseos em alumina/hidroxiapatita/biovidro: análises mecânica e in vitro**. 2006. 134p. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

10 GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C.. **Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1987. 1012p. ISBN 9-72-310969-7.

11 CARR, H. Y.; PURCELL, E. M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. **Physical Review**, v. 94, n. 3, p. 630-638, 1954.

12 MEIBOOM, S.; GILL, D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. **The Review of Scientific Instruments**, v. 29, n. 8, p. 688-691, 1958.

13 BLOEMBERGEN, N.; PURCELL, E. M.; POUND, R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. **Physical Review**, v. 73, n. 7, p. 679-712, 1948.

14 GERLACH, W.; STERN, O. The experimental proof of magnetic moment of silver atoms. **Zeitschrift Fur Physik**, v.8, p. 110-111, 1921.

15 RABI, I.I. et al. A new method of measuring nuclear magnetic moment. **Physical Review**, v. 53, n. 4, p. 318-318, 1938.

16 BLOCH, F.; HANSEN, W. W.; PACKARD, M. The nuclear induction experiment. **Physical Review**, v. 70, n. 7-8, p. 474-485, 1946.

17 PURCELL, E.M.; TORREY, H.C.; POUND, R.V. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. **Physical Review**, v. 69, n. 1-2, p. 37-38, 1946.

18 BLOCH, F. Nuclear induction. **Physical Review**, v. 70, n. 7-8, p. 460-474, 1946.

19 COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOË, F. **Quantum mechanics**. Paris: Hermann, 1977. v. 1. ISBN 0-47-116433-X.

20 ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. **Molecular quantum mechanics**. 3rd ed. Oxford: Oxford University Press, 1996. 562p. ISBN 0-19-855947-X.

21 CALLAGHAN, P.T. **Principles of nuclear magnetic resonance microscopy**. New York: Oxford University Press, 1991. 492p. ISBN 0-19-853944-4.

22 ABRAGAM, A. **The principles of nuclear magnetism**. Londres: Oxford University Press, 1961. 599p. ISBN 0-19-852014-X.

23 SLICHTER, C. P. **Principles of magnetic resonance**: with examples from solid state physics. New York: Harper & Row, 1963. 246p. ISBN 3-540-5057-6.

24 VIJ, D. R. **Handbook of applied solid state spectroscopy**. USA: Springer, 2006. 741p. ISBN 0-387-32497-6.

25 PYKETT, I. L. NMR imaging in medicine. **Scientific American**, v. 246, n. 5, p.78-88, 1982.

26 BONAGAMBA, T. J. et al. **Curso**: instrumentação básica para RMN. São Carlos: IFSC/USP, 1994. (Apostila).

27 FUKUSHIMA, E.; ROEDER, S. B. W. **Experimental pulse NMR**: a nuts and bolts approach. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1981. 539p. ISBN 0-20-162726-4.

28 BRAZ, D. C. **Instrumentação para RMN em campo externo nulo com aplicação ao estudo de ligas FeV no estado de ordenação magnética**. 2010. 165p. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

29 LEVITT, M. H. **Spin dynamics**: basics of nuclear magnetic resonance. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons. 2008. 714p. ISBN 978-0470-51118-3.

30 PEEBLES JR., P. Z. **Probability, random variables, and random signal principles**. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, Inc., 1987. 349p. ISBN 0-07-049219-0.

31 DEBYE, P. **Polar molecules**. New York: The Chemical Catalog Company, Inc., 1929. 172p.

32 HAHN, E. L. Spin echoes. **Physical Review**, v. 80, n. 4, p. 580-594, 1950.

33 TORREY, H. C. Bloch equation with diffusion terms. **Physical Review**, v. 104, n. 3, p. 563-565, 1956.

34 BLOCH, F. Nuclear relaxation in gases by surface catalysis. **Physical Review**, v. 83, n. 5, p. 1062-1063, 1951.

35 ZIMMERMAN, J. R.; HOLMES, B. G.; LASATER, J. A. A study of adsorbed water on silica gel by nuclear resonance techniques. **Journal of Physical**, v. 60, n. 8-9, p. 1157-1161, 1956.

36 WOESSNER, D. E.; ZIMMERMAN, J. R. Nuclear transfer and anisotropic motional spin phenomena: relaxation time temperature dependence studies of water absorbed on silica gel IV. **Journal of Physical**, v. 67, n. 8, p. 1590-1600, 1963.

37 ODAJIMA, A.; SOHMA, J.; WATANABE, S. Nuclear magnetic resonance of water sorbed on fibrous materials. **Journal of Chemical Physics**, v. 31, n. 1, p. 276-277, 1959.

38 KORRINGA, J.; SEEVERS, D. O.; TORREY, H. C. Theory of spin pumping and relaxation in systems with a low concentration of electron spin resonance centers. **Physical Review**, v. 127, n. 4, p. 1143-1150, 1962.

39 DEVEREUX, O. F. Effect of crude oil on the nuclear magnetic relaxation of water protons in sandstone. **Nature**, vol. 215, p. 614-615, 1967. DOI:10.1038/215614a0

40 WOESSNER, D. E. An NMR investigation into the range of the surface effect on the rotation of water molecules. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 39, n. 2, p. 297-308, 1979.

41 D'ORAZIO, F.; BHATTACHARJA, S.; HALPERIN, W. P.; EGUCHI, K.; MIZUSAKI, T. Molecular diffusion and nuclear-magnetic-resonance relaxation of water in unsaturated porous silica glass. **Physical Review B**, v. 42, n. 16, p. 9810-9818, 1990.

42 FUNG, B. M.; MCGAUGHY, T. W. Magnetic relaxation in heterogeneous systems. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 43, n. 2, p. 316-323, 1981.

43 BERTINI, I.; LUCHINAT, C. **NMR of paramagnetic molecules in biological systems**. Menlo Park: Benjamin-Cummings Pub Co, 1986. 336p. ISBN 0-80-530780-X.

44 FOLEY, I.; FAROOQUI, S. A.; KLEINBERG, R. L. Effect of paramagnetic ions on NMR relaxation of fluids at solid surfaces. **Journal of Magnetic Resonance**, series A, v. 123, n. 1, p. 95-104, 1996.

45 PROVENCHER, S. W. Contin: a general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral-equations. **Computer Physics Communications**, v. 27, n. 3, p. 229-242, 1982.

46 PROVENCHER, S. W. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral-equations. **Computer Physics Communications**, v. 27, n. 3, p. 213-227, 1982.

47 BORGIA, G. C.; BROWN, R. J. S.; FANTAZZINI, P. Uniform-penalty inversion of multiexponential decay data. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 132, n. 1, p. 65-77, 1998.

48 D'EURYDICE, M. N. **Desenvolvimento de metodologias para o estudo de meios porosos por ressonância magnética nuclear**. 2011. 172p. Tese (Doutorado em Física Aplicada - Física Computacional) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

49 TIKHONOV, A. N. Regularization of incorrectly formulated problems. **Soviet Mathematics Doklady**, v. 4, p. 1624-1627, 1963.

50 WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. Norcross: Micromeritics Instrument Corp, 1997. 301p. ISBN 0-96-567830-X.

51 TANG, F.; FUDOUZI, H.; SAKKA, Y. Fabrication of macroporous alumina with tailored porosity. **Journal of American Ceramic Society**, v. 86, n. 12, p. 2050-2054, 2003.

52 MONARETTI, F. H. **Estudo de métodos e técnicas de manufatura de corpos porosos estruturais (escafoides) para engenharia de tecidos**. 2005. 92p. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

53 MORAIS, D. **Avaliação da tensão superficial do PVB e da PA-6**. 2008. 100p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

54 GLASEL, J. A.; LEE, K. H. On the interpretation of water nuclear magnetic resonance relaxation times in heterogeneous systems. **Journal of the American Chemical Society**, v. 96, n. 4, p. 970-978, 1974.

55 WATSON, A. T.; CHANG, C. T. P. Characterizing porous media with NMR methods. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 31, n. 4, p. 343-386, 1997.

56 SMITH, A. R.; ARNOLD, D. J.; MIRES, R. W. Magnetic susceptibility of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$. **Physical Review B**, v. 2, n. 7, p. 2323-2334, 1970.

57 KLEINBERG, R. L. Utility of NMR T2 distributions, connection with capillary pressure, clay effect, and determination of the surface relaxivity parameter ρ_2 . **Magnetic Resonance Imaging**, v. 14, n. 7/8, p. 761-767, 1996.

58 BROW, J. A.; BROWN, L. F.; JACKSON, J. A.; MILEWSKI, J. V.; TRAVIS, J. NMR logging tool development: laboratory studies of tight gas sands and artificial porous material. In: SPE UNCONVENTIONAL GAS RECOVERY SYMPOSIUM, 1982, Pittsburgh. **Proceedings ...** Pittsburgh: Society of Petroleum Engineers, 1982. SPE Paper 10813. DOI: 10.2118/10813-MS